

# TARTU RIIKLIKU ÜLIKOO LI TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

824

## МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ И ИОНЫ В ВОЗДУХЕ И ГАЗАХ

Ионизация, аэрозоли, электрометрия

TARTU



1988

KONTROLLKSEKPLAR

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS  
ALUSTATUD 1893.a. VIHIK 824 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г

## МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ И ИОНЫ В ВОЗДУХЕ И ГАЗАХ

Ионизация, аэрозоли, электрометрия

ТАРТУ 1988

Редакционная коллегия: О. Авасте, А. Куду, Х. Таммт  
Структуральный редактор: П. Кинне

## С о д е р ж а н и е

|                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| М.Х. Айтс. Накопление заряженных частиц в разрядном промежутке при напряжении высокой частоты .....                      | 7   |
| Х.Й. Корге, М.Р. Лаан, Я.А. Сузи. Динамика колебательной температуры в переходной стадии разряда в чистом азоте .....    | 25  |
| У.И. Кууск, М.Р. Лаан, Я.А. Суви. Регистрация спектра импульсного ВЧ разряда с наносекундным временным разрешением ..... | 34  |
| Т.Р. Асу, М.Р. Лаан, А.К. Тийрик. Характеристики эксимерного лазера с длительностью импульса 100 нс .....                | 43  |
| Я.Й. Сальм, А.М. Лутс. Метод вычисления стационарных концентраций одного класса задач химической кинетики .....          | 52  |
| А.М. Лутс, Я.Й. Сальм. Кинетика образования положительных легких аэроионов в тропосфере .....                            | 60  |
| Т.М. Партс. О природе положительных легких аэроионов односекундного возраста .....                                       | 69  |
| У.Э. Хырак, Х.Ф. Таммет, Я.Й. Сальм, Х.Р. Ихер. Суточный и годовой ходы атмосферно-ионизационных величин в Тахкузе ..... | 78  |
| М.Г. Ноппель. О влиянии несферичности частиц при электрической спектрометрии размеров аэрозольных .....                  | 84  |
| Х.Ф. Таммет. Сравнение модельных распределений аэрозольных частиц по размерам .....                                      | 92  |
| А.А. Мирме, Ю.Э. Кикас, Э.И. Тамм. Динамика спектра атмосферного аэрозоля приземного слоя .....                          | 103 |
| Э.И. Тамм, А.А. Мирме, Ю.Э. Кикас. Коронный разряд как генератор монодисперсного аэрозоля нанометрового диапазона .....  | 123 |

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| В.Б. Тамме. Повышение эффективности улавливания<br>аэрозольных частиц отработавшими волокнист-<br>ыми фильтрами .....                                           | I32 |
| Р.Э. Прийман, Л.Ю. Виснапуу, Т.М. Партс. Влияние<br>некоторых антропогенных загрязнителей и их<br>очистителей на спектры подвижностей легких<br>аэроионов ..... | I38 |
| Л.Ю. Виснапуу, Р.Э. Прийман. Исследование влияния<br>физических и химических факторов на очистку и<br>обеззараживание воздуха .....                             | I46 |
| Ю.А. Хяммалов. Об источниках флуктуационных помех<br>динамического электрометра .....                                                                           | I53 |
| М.Х. Ансо, О.В. Сакс. О проблеме регистрации<br>дробного элементарного заряда электрометри-<br>ческим методом .....                                             | I62 |

# Contents

|                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| M. Aints. Accumulation of charged particles in the discharge gap under high-frequency voltage .....                                          | 7   |
| H. Korge, M. Iaan, J. Susi. Vibrational temperature evolution in the transient discharge in pure nitrogen .....                              | 25  |
| U. Kuusk, M. Iaan, J. Susi. Nanosecond resolution registration of the pulse excited HF discharge spectrum .....                              | 34  |
| T. Asu, M. Iaan, A. Tiirik. Characteristics of He-Xe-Cl laser with pulse duration of 100 ns .....                                            | 43  |
| J. Salm, A. Luts. Method of the calculation of steady-state concentrations for a class of problems in chemical kinetics .....                | 52  |
| A. Luts, J. Salm. The kinetics of the evolution of positive small air ions in the troposphere .....                                          | 60  |
| T. Parts. On the nature of the small positive air ions .....                                                                                 | 69  |
| U. Hõrrak, H. Tammet, J. Salm, H. Iher. Diurnal and annual variations of atmospheric ionisation quantities in Tahkuse .....                  | 78  |
| M. Noppel. On the influence of nonsphericity of particles at the electrical spectrometry of aerosol sizes .....                              | 84  |
| H. Tammet. Comparison between model distributions of aerosol particle sizes .....                                                            | 92  |
| A. Hirme, Ü. Kikas, E. Tamm. The dynamics of the near ground atmospheric aerosol spectra .....                                               | 109 |
| E. Tamm, A. Hirme, Ü. Kikas. Corona discharge as a generator of monodisperse aerosols in the nanometer range .....                           | 123 |
| V. Tamme. Enhancement of the filtering efficiency of aerosol particles by dust filled fabric filters .....                                   | 132 |
| R. Priiman, L. Viisnapuu, T. Parts. The influence of some human pollutants and its purifiers to the mobility spectra of small air ions ..... | 138 |

|                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| L. Vismapuu, R. Priiman. The influence of some physical and chemical factors to the purity of air ... | I46 |
| J. Hammalov. About the sources of the fluctuation noises in a dynamic electrometer .....              | I53 |
| M. Anso, O. Saks. Some problems of using electrometers in bulk matter quark search experiments .....  | I62 |

## НАКОПЛЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В РАЗРЯДНОМ ПРОМЕЖУТКЕ ПРИ НАПРЯЖЕНИИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

М.Х. Айнс

Опыт показывает, что электрическая прочность газовой изоляции зависит от частоты приложенного напряжения. При давлениях порядка атмосферного с повышением частоты наблюдается снижение разрядных напряжений по сравнению с разрядными напряжениями при постоянном напряжении или на промышленной частоте в килогерцовом - мегагерцовом диапазоне. Это снижение объясняется накоплением объемного заряда положительных ионов в разрядном промежутке [1, 2, 3]. Накопление становится возможным, когда амплитуда дрейфовых колебаний ионов в переменном электрическом поле с повышением частоты становится меньше характерного размера разрядного промежутка. Частота, при которой начинается снижение, называется первой критической частотой. Значение критической частоты зависит от длины и конфигурации разрядного промежутка, от рода газа и давления. С дальнейшим повышением частоты снижение разрядного напряжения замедляется. Новое резкое снижение разрядного напряжения с повышением частоты наблюдается, когда амплитуда дрейфовых колебаний электронов становится меньше характерного размера разрядного промежутка. Соответствующая частота называется второй критической частотой.

В настоящей работе более детально рассматриваются условия накопления заряженных частиц в разрядном промежутке в области между первой и второй критическими частотами. Полученные математические выражения позволяют вычислить значения ВЧ напряжения, при котором начинается накопление, в зависимости от конфигурации разрядного промежутка, частоты и давления газа. Рассчитанные значения напряжений удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями напряжений возникновения разряда в широком диапазоне частот, давлений и конфигурации промежутков, включая и промежутки с резко неоднородными полями.

Предлагаемые в настоящей работе формулы, на наш взгляд,



более простые по сравнению с имеющимися в литературе и дают более точные результаты, особенно в случае промежутков с резко неоднородным полем.

### Обсуждение

Рассмотрим процесс накопления ионов в разрядном промежутке, когда частота и напряженность приложенного ВЧ поля такие, что амплитуда колебания ионов меньше длины промежутка, а электроны за период ВЧ напряжения свободно пересекают промежуток. Газ - воздух при нормальном давлении. Напряжение на разрядном промежутке пусть будет равным напряжению возникновения ВЧ разряда в рассматриваемых условиях. Тогда оно меньше, чем начальное напряжение при постоянном напряжении. В таких условиях в резко неоднородных полях можно видеть очень слабые световые явления у электрода с малым радиусом кривизны в течение многих периодов ВЧ напряжения до появления стримеро-подобного разрядного импульса, распространяющегося в пространство, что обычно принято считать за начало разряда [4]. Из этого можно заключить, что накопление объемного заряда, достаточного для усиления поля до необходимого для возникновения видимого разряда, происходит медленно, т.е. в течение многих периодов ВЧ напряжения. С другой стороны, известно, что при длительном воздействии напряжений начальные напряжения ВЧ разряда слабо зависят от интенсивности источника начальных электронов и остаются ниже начальных напряжений разряда при постоянном напряжении даже при очень слабой (естественной) начальной ионизации, когда можно полагать, что от внешнего источника образуется в активной зоне значительно меньше, чем один электрон за период ВЧ поля. Отсюда вытекает, что начальные электроны в каждый последующий полупериод в процессе образования объемного заряда должны возникать вследствие самого разрядного процесса, происходящего в предыдущие полупериоды. Разряд в стадии накопления объемного заряда должен быть самоподдерживающимся, самостоятельным.  $\gamma$ -процессы, в которых основную долю составляет высвобождение электронов с катода под действием бомбардировки катода положительными ионами или фотонами от разряда, принципиально не могут обеспечивать самостоятельности разряда, поскольку приложенное к промежутку ВЧ напряжение меньше начального для разряда при постоянном напряжении, при котором самостоятельность обеспечивается  $\gamma$ -процессами (усиления поля объемным зарядом в начальный этап его накоп-

ления еще не происходит). Ионизационные процессы происходят в момент максимума полупериода, когда накопившиеся ионы находятся в их среднем положении, т.е. удалены от электродов, и в бомбардировке катода может участвовать только та небольшая часть положительных ионов, которая была создана в непосредственно предшествующий полупериод. Поэтому при рассмотрении процесса поддержания разряда в стадии накопления объемного заряда процессы на электродах, по нашему мнению, можно не учитывать. Поддержкой последнему положению служит и экспериментальный факт, что начальные напряжения разряда при напряжении высокой частоты не зависят от материала электродов [5].

В воздухе образуются и отрицательные ионы, которые при рассматриваемых условиях в ВЧ поле также будут накапливаться в разрядном промежутке (подвижности отрицательных и положительных ионов весьма близки). Эти ионы в сильном электрическом поле в момент максимума полупериода ВЧ поля могут разрушаться. Частота отлипания электронов от отрицательных ионов  $\nu_d(E) = 10^6 - 10^8 \text{ с}^{-1}$  [13, 14] при напряженностях поля  $E \gg 24 \text{ кВ/см}$ , так что отрицательные ионы вполне могут служить в качестве источника начальных электронов для иницирования разряда в каждый последующий полупериод ВЧ поля.

Для количественного рассмотрения процесса накопления объемного заряда запишем уравнения баланса заряженных частиц в разрядном промежутке с учетом процессов ионизации, прилипания и отлипания электронов, рекомбинации, диффузии и дрейфа частиц в электрическом поле, без учета  $\gamma$ -процессов на электроде. Поскольку мы будем рассматривать начальный этап развития разряда, то поле объемного заряда не будем учитывать. Целью рассмотрения ставим выявление условия накопления объемного заряда.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial N_e}{\partial t} &= \nu_i N_e + \nu_d N_- - \nu_a N_e - a_e N_e N_+ + \operatorname{div}(N_e v_e) + \operatorname{div}(D_e \nabla N_e), \\ \frac{\partial N_-}{\partial t} &= \nu_a N_e - \nu_d N_- - a_i N_- N_+ + \operatorname{div}(N_- v_-) + \operatorname{div}(D_i \nabla N_-), \\ \frac{\partial N_+}{\partial t} &= \nu_i N_e - a_i N_- N_+ - a_e N_e N_+ + \operatorname{div}(N_+ v_+) + \operatorname{div}(D_e \nabla N_+). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь  $N_e$ ,  $N_-$ ,  $N_+$  - концентрации соответственно электронов, отрицательных ионов и положительных ионов;

$\nu_i$  - частота ионизации:  $\nu_i = \alpha \nu_e$ , где  $\alpha$  - коэффициент ионизации;

- $v_e$  - скорость дрейфа электронов в электрическом поле;
- $\nu_a$  - частота прилипания электронов к нейтральным частицам;  
 $\nu_a = \eta \nu_e$ , где  $\eta$  - коэффициент прилипания электронов;
- $\nu_d$  - частота отлипания электронов от отрицательных ионов;  
 $\nu_d = 1/\tau$ , где  $\tau$  - время жизни отрицательных ионов;
- $D_e$  - коэффициент диффузии электронов;
- $D_i$  - коэффициент диффузии ионов;
- $\alpha_e$  - коэффициент рекомбинации электронов с положительными ионами;
- $\alpha_i$  - коэффициент рекомбинации ионов;
- $v_+, v_-$  - скорости дрейфа ионов.

Члены  $\text{div}(Nv)$  описывают изменение числа частиц в единице объема вследствие дрейфа их в электрическом поле, члены  $\text{div}(D\nabla N)$  - вследствие диффузии.

Постараемся упростить полученную систему уравнений. Согласно исходным условиям, напряжение на промежутке равно начальному или превышает его немного. Предположим, что объемный заряд накапливается медленно, в течение многих периодов приложенного напряжения, так что прирост концентрации за один период относительно небольшой. Далее усредняем за период ВЧ поля каждое слагаемое уравнений в системе (I). Так как по исходному предположению усредненные за период концентрации изменяются сколь угодно медленно, можно после усреднения члены, содержащие производные по времени, принимать равными нулю. Поскольку направленное движение заряженных частиц вследствие дрейфа в переменном электрическом поле отсутствует (усредненные за период скорости  $\bar{v}_+$ ,  $\bar{v}_-$  равны нулю), то члены  $\text{div}(N_- v_-)$ ,  $\text{div}(N_+ v_+)$  в системе (I) превращаются в нуль (уравнения записаны для той области разрядного промежутка, где происходит накопление ионов). Усредненная за период скорость для электронов  $\bar{v}_e$  также равна нулю. Однако из-за присутствия электродов все-таки происходит потеря электронов вследствие их движения под действием переменного поля. Для учета этих потерь введем новую величину - частоту дрейфового ухода электронов, которую обозначим  $\bar{\nu}_{te}$  с размерностью  $\text{с}^{-1}$ , а на место члена  $\text{div}(N_e v_e)$  запишем  $\bar{\nu}_{te} \bar{N}_e q_{te}$ . (Усредненные во времени величины обозначаем при помощи черточки над символом соответствующей величины, напр.:  $\bar{N}_e = \frac{1}{T} \int_0^T N_e dt$ .) Для окончательного избавления от производных запишем члены, описывающие диффузионные потери, также в фор-

ме  $\bar{v}_e \bar{N}_e q_{ge}$ ,  $\bar{v}_+ \bar{N}_+ q_{g+}$ ,  $\bar{v}_g \bar{N}_g q_{g-}$ , где  $\bar{v}_{ge}$ ,  $\bar{v}_{g+}$ ,  $\bar{v}_{g-}$  - частоты диффузионного ухода. Безразмерные множители  $q_i$  определяются из условий типа

$$\frac{1}{T} \int_0^T v N dt = q_i \frac{1}{T} \int_0^T v dt = \frac{1}{T} \int_0^T N dt,$$

где  $T$  - период ВЧ поля. Множители  $q_i$  являются функциями амплитуды напряженности поля и зависят от формы функции  $v$  и  $N$  с соответствующими индексами. Тогда после группировки вместо системы (1) получим систему алгебраических уравнений:

$$\left. \begin{aligned} (\bar{v}_+ q_i - \bar{v}_+ q_{ge} - \bar{v}_g q_{g+} - \bar{v}_g q_{g-}) \bar{N}_+ - a_+ \bar{N}_+ \bar{N}_+ q_{ge} + \bar{v}_+ \bar{N}_+ q_{ge} &= 0, \\ \bar{v}_+ \bar{N}_+ q_{ge} - (\bar{v}_+ q_{ge} + \bar{v}_g q_{g+}) \bar{N}_+ - a_+ \bar{N}_+ \bar{N}_+ q_{ge} &= 0, \\ \bar{v}_g \bar{N}_g q_{g+} - a_+ \bar{N}_+ \bar{N}_+ q_{g+} - a_+ \bar{N}_+ \bar{N}_+ q_{g-} - \bar{v}_g \bar{N}_+ q_{g+} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Система (2) решается относительно  $\bar{N}_+$ ,  $\bar{N}_e$ ,  $\bar{N}_g$ .

$$\left. \begin{aligned} \bar{N}_+ &= \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad \text{где } a = a_+ q_{ge} a_+ q_{ge}, \\ b &= a_+ q_{ge} (\bar{v}_+ q_{ge} + \bar{v}_g q_{g+}) - a_+ q_{ge} (\bar{v}_+ q_{ge} - \bar{v}_g q_{g+} - \bar{v}_g q_{g-}), \\ c &= -(\bar{v}_+ q_{ge} + \bar{v}_g q_{g+}) (\bar{v}_+ q_{ge} - \bar{v}_g q_{g+} - \bar{v}_g q_{g-}) - \bar{v}_+ \bar{v}_g q_{ge}, \\ \bar{N}_e &= \bar{N}_+ \frac{\bar{v}_+ q_{ge} \bar{v}_g + q_{g+}}{\bar{v}_+ q_{ge} (\bar{v}_+ q_{ge} + \bar{v}_g q_{g+}) + \bar{v}_g q_{g+} (\bar{v}_+ q_{ge} - \bar{v}_g q_{g+} - \bar{v}_g q_{g-}) + a_+ \bar{N}_+ q_{ge} - \bar{v}_+ q_{ge}}, \\ \bar{N}_g &= \bar{N}_e \frac{\bar{v}_+ q_{ge}}{a_+ \bar{N}_+ q_{ge} + \bar{v}_+ q_{ge} + \bar{v}_g q_{g-}}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Все концентрации  $\bar{N}_+$ ,  $\bar{N}_e$ ,  $\bar{N}_g$  будут равны нулю, когда выполняется условие  $c = 0$ , т.е.

$$\bar{v}_+ q_{ge} = \bar{v}_+ q_{ge} + \bar{v}_g q_{g+} + \bar{v}_g q_{g-} - \frac{\bar{v}_+ q_{ge} \bar{v}_g q_{ge}}{\bar{v}_+ q_{ge} + \bar{v}_g q_{g-}}. \quad (4)$$

Входящие в выражение (4) величины зависят от амплитуды  $E$  напряженности поля. Накопление заряженных частиц в разрядном промежутке становится возможным, когда поле превышает критическую величину  $E_k$ , определяемую выражением (4). Оценка

численных значений величин, входящих в (4), показывает, что при атмосферном давлении и напряженностях поля 24-70 кВ/см (при которых возникает ВЧ разряд)  $\bar{v}_i$  имеет порядок величины  $10^6 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ ,  $\bar{v}_a = 10^6 - 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $\bar{v}_d = 10^6 - 10^8 \text{ с}^{-1}$  (исходными для вычислений  $\bar{v}_a, \bar{v}_d$  были взяты формулы из [13, 14]). Для оценки частот диффузионных потерь мы предполагаем, что накапливающиеся частицы будут сосредоточены в слое, который можно принять за плоский, и использовали формулу  $\bar{v}_d = D/\Lambda^2$  [6], где т.н. диффузионная длина  $\Lambda = X/\bar{x}$  ( $X$  - толщина слоя). Принимая за минимальную толщину слоя 0,1 длины разрядного промежутка, получим для промежутков миллиметровой-сантиметровой длины  $\bar{v}_d = 10^3 - 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $\bar{v}_i = 1 - 10^2 \text{ с}^{-1}$ . (Толщина слоя равна длине разрядного промежутка, когда частота намного превышает первую критическую. Минимальная толщина достигается, когда частота равна первой критической и, как показывают численные расчеты (см. II часть настоящей работы), по порядку величины равна 0,1 от длины промежутка с однородным полем.) Множитель  $q_{ie}$  должен иметь значение, близкое к единице, потому что скорость диффузии слабо зависит от напряженности поля. Тогда в выражении (4) можно отбрасывать член  $\bar{v}_i q_{ie}$  и далее сократить  $\bar{v}_a q_{ai}$  и  $\bar{v}_d q_{di}$ . Отбрасывая еще  $\bar{v}_{ge} q_{ge}$  как малую величину по сравнению с  $\bar{v}_i q_{ie}$ , получим с достаточно высокой степенью точности

$$\bar{v}_i q_{ie} = \bar{v}_{te} q_{te}. \quad (5)$$

Обратим внимание, что условие накопления заряженных частиц в виде (5) не зависит от частоты прилипания  $\bar{v}_a$ . Физически это понятно. Отрицательные ионы при малой их концентрации могут исчезнуть только путем диффузии, что является довольно медленным процессом. При отличной от нуля частоте отлипания отрицательный ион в конце концов разрушается, и высвобожденный электрон снова может участвовать в процессе ионизации.

Получить выражение для  $\bar{v}_{te}$  и множителей  $q$  в общем случае затруднительно. Однако содержание равенства  $\bar{v}_i q_{ie} = \bar{v}_{te} q_{te}$  заключается в том, что количество электронов, уходящих из рассматриваемого объема вследствие дрейфа в электрическом поле, равно количеству электронов, создаваемых в процессе ударной ионизации.

Рассмотрим разрядный промежуток, образованный поверхностями  $x_0$  и  $x_1$ , перпендикулярными плоскости чертежа (рис. I).

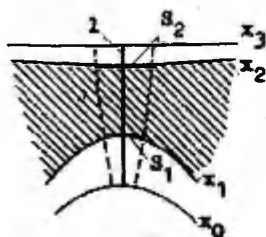


Рис. 1. Разрез разрядного промежутка. Заттрихованная область - зона накопления ионов.

На рисунке изображен разрядный промежуток в момент времени, когда напряженность синусоидального поля имеет амплитудное значение. Ионы, как положительные, так и отрицательные, будут в этот момент времени находиться в своем среднем положении. Частота и напряженность поля выбраны таковы, что ионы, находящиеся в этот момент в центральной заттрихованной области промежутка, в своем колебательном движении не будут попадать на электроды. Эту область в дальнейшем будем называть зоной накопления. Граничные поверхности зоны накопления  $x_1$  и  $x_2$  определяются выражениями

$$\int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{\mu_i E(x)} = \frac{1}{\omega}, \quad \int_{x_2}^{x_3} \frac{dx}{\mu_i E(x)} = \frac{1}{\omega}, \quad (6)$$

где интегралы берутся вдоль силовых линий электрического поля,  $\mu_i$  - подвижность иона,  $\omega = 2\pi f$  - круговая частота приложенного поля. (Уравнения (6) выводятся из дифференциального уравнения для движения ионов в синусоидальном электрическом поле:  $dx = \mu_i E(x) \sin \omega t dt$ . Рассматриваемая выше система уравнений (I) действительна именно для этой зоны.

Выделим в зоне накопления вокруг главной силовой линии  $\ell$  объем, ограниченный площадками  $S_1$  и  $S_2$  на противоположных поверхностях зоны (рис. 1). Контур  $S_2$  получен таким образом, что из каждой точки контура  $S_1$  проведена силовая линия электрического поля до пересечения с противоположной поверхностью зоны накопления  $x_2$ . Боковые поверхности объема образуются силовыми линиями электрического поля, соединяющими контуры  $S_1$  и  $S_2$ . Количество электронов, возникающих в этом объеме за время  $dt$ , в среднем будет  $\int_{x_1}^{x_2} \bar{v}_i N_e q_i S dx dt$ . (Здесь  $S$  - текущее значение площади сечения рассматриваемого объема. Площадь  $S$  считаем настолько малой, что все величины в объеме зависят только от  $x$ .) Электроны движутся вдоль силовых линий и выходить из объема будут в полупериоды одного знака только через площадь  $S_1$ , а в противоположного зна-

ка полупериоды - через  $S_2$ . Приход электронов извне отсутствует. Зона накопления совершает колебательные движения, касаясь в течение периода то одной, то другой поверхности электродов. Ионы, возникающие вне этой зоны, в течение периода попадают на электроды и нейтрализуются там. Поэтому вне зоны накопления концентрация ионов, как положительных, так и отрицательных, может иметь только такую величину, которая создается в течение одного полупериода. Величину эту предполагаем небольшой по сравнению с концентрацией в зоне накопления и примем равной нулю. Последнее означает, что прихода электронов в зону накопления извне нет, так как источниками начальных электронов по рассматриваемой модели в каждый полупериод служат отрицательные ионы, а  $\gamma$ -процессы на электродах не учитываются. Тогда количество электронов, уходящих из объема за время  $dt$ , будет  $\frac{1}{2}(\bar{N}_{e1} S_1 \bar{v}_{e1} q_1 + \bar{N}_{e2} S_2 \bar{v}_{e2} q_2) dt$ . ( $\bar{N}_{e1} \bar{v}_{e1}$  и  $\bar{N}_{e2} \bar{v}_{e2}$  - усредненные во времени концентрации и скорости электронов на поверхностях  $S_1$  и  $S_2$  соответственно. Здесь и в дальнейшем  $\bar{v}_e, \bar{v}_{e1}, \bar{v}_{e2}$  - усредненные за полупериод скорости.) Количества создаваемых и уходящих электронов должны быть равны, так что можно писать

$$\int_{x_1}^{x_2} \bar{v}_i \bar{N}_e q_i S dx = \frac{1}{2} (\bar{N}_{e1} S_1 \bar{v}_{e1} q_1 + \bar{N}_{e2} S_2 \bar{v}_{e2} q_2).$$

Если принять, что подвижность электронов  $\mu_e$  не зависит от напряженности поля ( $\mu_e = \text{const}$ ), то  $S_1 \bar{v}_{e1} = S_2 \bar{v}_{e2} = S \bar{v}_e$ , поскольку количество силовых линий через  $S$  остается постоянной величиной. Тогда правую часть последнего выражения можно переписать:

$$\int_{x_1}^{x_2} \bar{v}_i \bar{N}_e q_i S dx = \frac{1}{2} S \bar{v}_e (\bar{N}_{e1} q_1 + \bar{N}_{e2} q_2).$$

Правая часть этого выражения не зависит от координаты и ее можно ввести под знак интегралов и сократить  $S$ .

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\bar{v}_i \bar{N}_e q_i}{\frac{1}{2} \bar{v}_e (\bar{N}_{e1} q_1 + \bar{N}_{e2} q_2)} dx = 1.$$

Величина  $\bar{v}_i/\bar{v}_e$  по существу является аналогом коэффициента ударной ионизации  $\alpha$  для высокочастотного поля. В дальнейшем обозначим  $\bar{v}_i/\bar{v}_e = \alpha$ . Обозначив еще  $\frac{2 \bar{N}_e q_i}{\bar{N}_{e1} q_1 + \bar{N}_{e2} q_2} = K$ , получим окончательно

$$\int_{x_1}^{x_2} K \bar{\alpha} dx = 1. \quad (7)$$

выражение (7), где  $x_1$  и  $x_2$  определяются выражениями (6), и интегралы берутся вдоль главной силовой линии, и является условием, определяющим критическое напряжение между электродами, с которого начинается накопление объемного заряда. (Главной силовой линией мы тут называем линию, при которой критическое напряжение между электродами получается минимальным.) Величина  $K$  является функцией характеристик разрядного промежутка, напряженности поля и частоты. Рассматривая реальную форму функций  $v_i(t)$ ,  $v_e(t)$ , можно заключить, что  $K$  не должна слишком много отличаться от единицы. Для случая разрядного промежутка с однородным полем длиной  $d$  получим

$$K \bar{\alpha} X = 1, \quad (8)$$

где  $X = d - \frac{2E\mu_i}{\omega}$ .

Совместное решение этих уравнений дает значение поля  $E_k$ , при котором начинается накопление объемного заряда.

Усредненная во времени частота ионизации  $\bar{\nu}_i$  определяется по-разному в зависимости от соотношения между частотой ВЧ поля и величиной  $\nu_m \delta$ , где  $\delta$  - средняя доля передаваемой электроном энергии при одном соударении с молекулой газа,  $\nu_m$  - частота соударений электронов с молекулами газа [6]. Если  $\nu_m \delta \gg \omega$ , то следует усреднять частоту ионизации постоянным полем по времени:

$$\bar{\nu}_i = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \nu_i(E \sin \omega t) d(\omega t). \quad (9)$$

В случае, когда  $\nu_m \gg \omega \gg \nu_m \delta$ , эффективное поле равно среднеквадратичному и

$$\bar{\nu}_i = \nu_i(E/\sqrt{2}). \quad (10)$$

Согласно разным данным [7, 8, 13], при нормальных температуре и давлении и при  $E/h = (3 - 150) \cdot 10^{21}$  В.м<sup>2</sup>,  $\nu_m \delta = 1,5 \cdot 10^8 - 1,5 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>. Если считать сильное неравенство удовлетво-



ным, когда  $\nu_m \delta \gg 10 \omega$ , получим предельную частоту, до которой можно производить усреднение частоты ионизации постоянным полем по (9):  $f \in 2-20$  МГц. При частотах  $f \gg 200-2000$  МГц действительна формула (10). В весьма неточно определенном интервале между указанными частотами происходит переход от одних значений  $\bar{\nu}_i$  к другим. При этом должен изменяться и множитель  $q_i$ .

Интеграл (9) и усредненная скорость электрона

$$\bar{\nu}_e = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \nu_e(E \sin \omega t) d(\omega t) \quad (II)$$

были вычислены численно, причем исходными взяты формулы из [9, 13]

$$\left. \begin{aligned} \alpha/p &= 8,5 \exp(-250/(E/p)) \text{ см}^{-1} \cdot \text{Тор}^{-1}, \\ \nu_e &= 1,0 \cdot 10^6 (E/p)^{0,745} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (I2)$$

где  $E/p$  в единицах В/см·Тор. Для  $\bar{\alpha}$  была найдена аналитическая функция в виде  $\bar{\alpha} = A \exp(-B/E)$  (где  $A$  и  $B$  постоянные), которая в интервале  $E = 15-70$  кВ/см, при  $20^\circ\text{C}$  и  $p = 760$  Тор с погрешностью не более 10% воспроизводит отношение интегралов (9) и (II):

$$\bar{\alpha} = \frac{\int_0^{\pi/2} \nu_e(E \sin \omega t) \alpha(E \sin \omega t) d(\omega t)}{\int_0^{\pi/2} \nu_e(E \sin \omega t) d(\omega t)} \approx 3830 \exp(-200/E) \text{ см}^{-1}, \quad (I3)$$

где  $E$  в единицах кВ/см. В других единицах

$$\bar{\alpha}/n = 1,53 \cdot 10^{21} \exp(-799/(E/n)) \text{ м}^2, \quad (I3a)$$

где  $E/n$  - отношение напряженности поля к плотности газа в единицах  $\text{Вм}^2 \cdot 10^{21}$  имеет значения в интервале 60-280.

Если  $E$  превышает  $E_k$ , определяемую условиями (6) или (8), концентрация ионов и электронов растет очень быстро. Численные оценки по формулам (3), если все  $q_i$  принять равными единице, дают  $\bar{N}_+ \approx 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ,  $\bar{N}_- \approx 10^8 \text{ см}^{-3}$ ,  $\bar{N}_e \approx 10^7 \text{ см}^{-3}$  в однородном промежутке длиной  $d = 1,0$  см на частоте 87 кГц

( $X = 0,8$  см), если  $E$  превышает  $E_k = 25,14$  кВ/см, вычисленную по (8) на 100 В/см, т.е. на 0,4%. (Необходимое для вычислений концентрации значение  $\bar{v}_{te}$  было получено по формуле  $\bar{v}_{te} = 2\bar{v}_e/X$ , которая получается, если принять, что  $\bar{v}_{te}$  является обратной величиной среднему времени ухода электрона из зоны накопления:  $\bar{v}_{te} = 1/\bar{\tau}_{te}$ . Время ухода электрона из точки с координатой  $x^*$  будет  $\tau_{te} = x^*/\bar{v}_e$ . Усредненная величина  $\bar{\tau}_{te} = \frac{1}{X} \int_0^X (x^*/\bar{v}_e) dx^* = X/2\bar{v}_e$ , откуда  $\bar{v}_{te} = 2\bar{v}_e/X$ . Вставляя последнее выражение в (5), получим условие накопления для однородного поля в виде  $\alpha X = 2$ , что с точностью постоянного множителя совпадает с выражением (8), полученным иным путем. Определяемая по последним рассуждениям  $\bar{v}_{te}$  является усредненной по всей зоне накопления величиной, не зависящей от координаты, и поэтому не будет той величиной, которая входит в систему уравнений (2) и в формулы (3), (4), (5). Однако порядок величины и характер зависимости концентрации от напряженности поля при помощи такой усредненной по координате  $\bar{v}_{te}$  на наш взгляд, будут передаваться правильно.) Дополнительное поле объемного заряда положительных ионов при таких концентрациях составляет уже  $\Delta E \approx 7$  кВ/см, т.е. вполне сравнимое с приложенным полем. В более коротких промежутках объемный заряд накапливается еще быстрее. Усиленное объемным зарядом поле должно ускорять накопление заряда, что в конечном итоге должно привести к пробое. По-видимому, стационарное состояние, предполагаемое при выведении условия накопления, в действительности невозможно. Однажды возникший процесс накопления усиливает сам себя без ограничения через поле накопившегося объемного заряда и переходит в конце концов в типичную форму видимого разряда. В таком случае напряжение начала накопления заряда, определяемое выражением (7), надо считать одновременно и начальным напряжением возникновения ВЧ разряда.

#### Сравнение расчетов с результатами измерений

Используя (8), получим соотношение для первой критической частоты, с которой начинается снижение разрядных напряжений в однородном поле:

$$f_{k1} = \frac{E_0 \mu_i}{\pi \left[ \alpha - \frac{1}{K \alpha(E_0)} \right]}, \quad (14)$$

где  $E_0$  - разрядная напряженность в данном промежутке при постоянном напряжении. Выражение (24) отличается от известных по литературе [2] тем, что в знаменателе стоит вместо  $d$  разность  $d - 1/K\alpha(E_0)$ . На рис. 2 показана зависимость  $d$  от  $f_{к1}$  для воздуха при нормальном давлении.

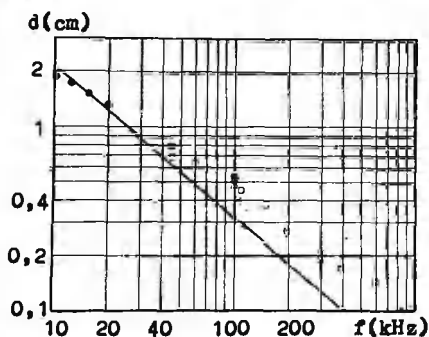


Рис. 2. Зависимость критической длины промежутка от частоты; сплошная линия - расчет по (13), (14),  $\mu_i = 2,2$  см<sup>2</sup>/В·с,  $K = 1$ ; точки - результаты измерений из [2].

Учитывая сделанные допущения, можно считать совпадение расчета с экспериментом удовлетворительным. На рис. 3 представлены вольт-частотные характеристики для однородных промежутков различной длины, на рис. 4 и 5 - подобные же характеристики для неоднородных промежутков. Совпадение расчета с результатами измерений удовлетворительное.

До сих пор мы не использовали понятия "активной зоны" - зоны, где  $\alpha - \eta > 0$ , которая обычно вводится при рассмотрении сильно неоднородных промежутков. Отметим, что при сильно неоднородных промежутках интеграл (7) может быть взят от  $x_1$  только до границы активной зоны, что несколько упрощает и ускоряет машинный расчет. При расчете начальных напряжений разрядного промежутка, изображенного на рис. 5, интеграл (7), взятый от  $x_1$  до  $x_2$ , отличался от того же интеграла в пределах от  $x_1$  до  $x_k \approx x_2$   $E = 24$  кВ/см не более чем на 0,5%.

Начальные напряжения, вычисленные по (7) или (8), с повышением частоты приближаются к некоторой предельной величине, зависящей от геометрии разрядного промежутка. 95% от предельного снижения достигается при повышении частоты выше критической примерно в 10 раз. На рис. 6 представлены зависимости разрядных напряжений от  $pd$  в однородных промежутках на высокой частоте, когда  $10 f_{к1} \leq f \leq f_{к2}$ . Кривые 1 и 2 вычислены из условия (8), когда  $\alpha = \alpha_0$ . В случае кривой 1 значение  $\alpha_0$  соответствует формуле (13), в случае кривой 2 применена  $\alpha$  для постоянных полей с заменой  $E$  на  $E_{эф} = E/\sqrt{2}$ .

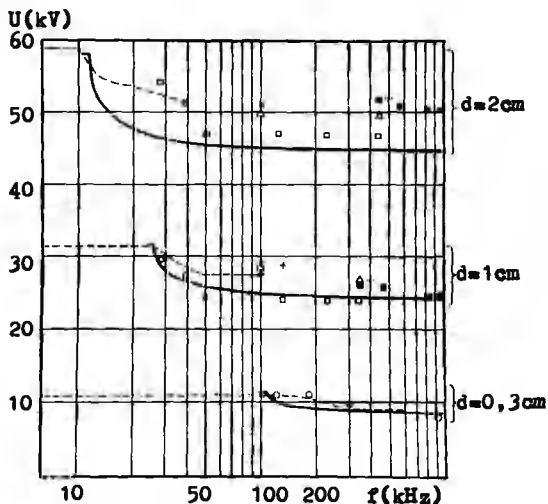


Рис. 3. Зависимость разрядного напряжения от частоты в промежутках с однородным полем. Сплошные кривые - расчет по формуле (8),  $\mu_i = 2,2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ,  $K = 1$ ; прерывистая линия и точки - эксперимент по лит. [2].

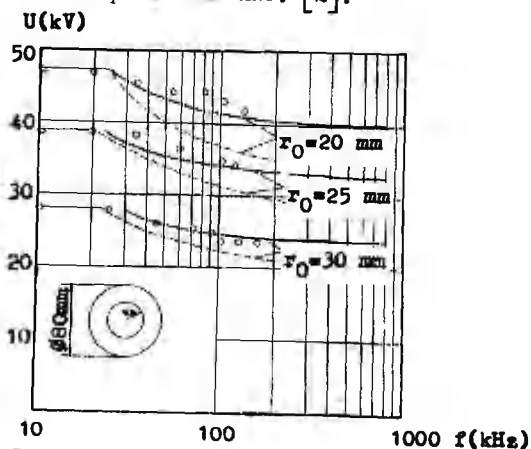


Рис. 4. Зависимость разрядного напряжения от частоты в промежутке между коаксиальными цилиндрами. Сплошные кривые - расчет по формуле (7),  $\mu_i = 2,2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ,  $K = 1$ , точки - эксперимент [10], - - - - расчет по методике [10].

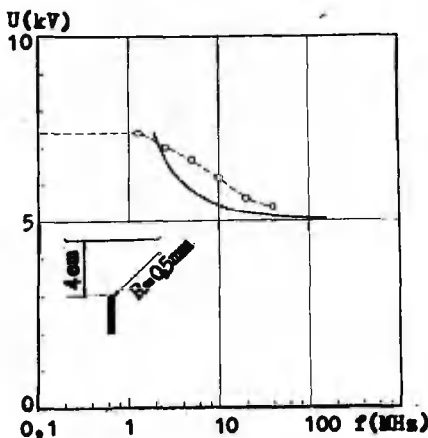


Рис. 5. Зависимость начального напряжения ВЧ разряда от частоты в промежутке острие - плоскость. Сплошная кривая - расчет,  $\mu_e = 2,2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ,  $K = 1$ , точки - эксперимент [11].

Разница между напряжениями, определяемыми кривыми 1 и 2, примерно 15–20%. По рис. 6 видно, что при давлениях, близких к атмосферным, и при частотах, когда уверенно выполняется условие  $\omega \ll \nu_m \delta$  результаты измерений удовлетворительно совпадают с кривой 1. В опытах Фейтцанда [16]  $f = 20 \text{ МГц}$ ,  $p = 30\text{--}760 \text{ Тор}$  и условие  $\omega \ll \nu_m \delta$  уже строго не выполняется. Его результаты до значений  $pd \approx 20 \text{ см}\cdot\text{Тор}$  лучше совпадают с кривой 2. При меньших  $pd$  расхождение между опытом и расчетом увеличивается и достигает 50% при  $pd = 2 \text{ см}\cdot\text{Тор}$ . В некоторой степени расхождение можно объяснить тем, что при малых значениях  $pd$  приведенная напряженность  $E/n$  превышает значения, при которых действительна использованная в настоящей работе исходная формула для  $\alpha$ . При малых  $pd$  также уже нельзя, по-видимому, пренебрегать диффузионными потерями, с одной стороны, а с другой, как показано в работе [16], при малых  $pd$ , где увеличивается величина  $E_0/n$ , накопление объемного заряда не приводит к снижению разрядных напряжений, а даже наоборот, в некоторых случаях увеличивает их. Поэтому условия (7) и (8), являющиеся по существу условиями накопления объемного заряда, могут иметь ограничения при применении для расчета разрядных напряжений. Улучшения совпадения рас-

чета с экспериментом можно добиться, отыскав подходящую форму для функции  $K$ .

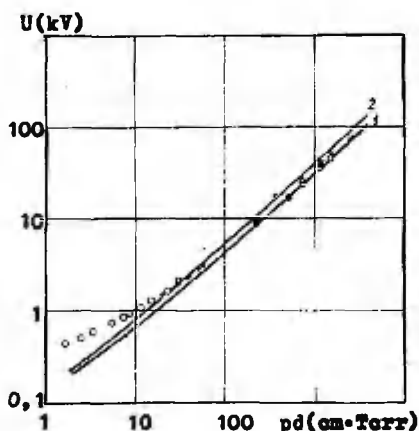


Рис. 6. Зависимость разрядных напряжений от  $pd$  в однородном поле при  $10 f_{K1} \leq f \leq f_{K2}$ . Сплошные кривые: расчет по формулам (8) при  $K = I$ .  
 1 -  $\alpha/p = 5,04 \exp(-263/\frac{E}{p})$  (см·Торр) $^{-1}$ ; 2 -  $\alpha/p = 8,5 \exp(-250 \cdot \sqrt{2}/\frac{E}{p})$  (см·Торр) $^{-1}$ .  
 Точки - эксперимент.

|          | лит. источник | $p$ (Торр) | $d$ (см)   | $f$ (МГц) |
|----------|---------------|------------|------------|-----------|
| o        | [15]          | 165-760    | 0,005-0,04 | 100-300   |
| +        | [16]          | 30-760     | 0,03 -0,5  | 5- 28,5   |
| x        | [17]          | 1520-6460  | 0,4 -1     | 0,105     |
| $\Delta$ | [12]          | 760        | 1 -2       | 0,5       |
| ●        | [2]           | 760        | 0,3 -1     | 0,5       |

Отметим еще один любопытный факт: граничное значение  $E$ , определяемое из (8) для предельно низкой частоты при использовании для  $\alpha$  выражения (13) при  $K = I$  и при  $\mu_i$ , не зависящей от  $E$ , совпадает с разрядной напряженностью для постоянных полей с погрешностью менее 5%. Весьма наглядно решение системы уравнений (8) графическим путем. На рис. 7 приведены графики  $x = 1/\alpha$  и  $x = d \cdot (2E\mu_i/\omega)$  в зависимости от  $E$ . Точка пересечения кривых дает  $E$ , при котором удовлетворяется условие (8). Наклон прямой  $x = d \cdot (2E\mu_i/\omega)$  определяется частотой.

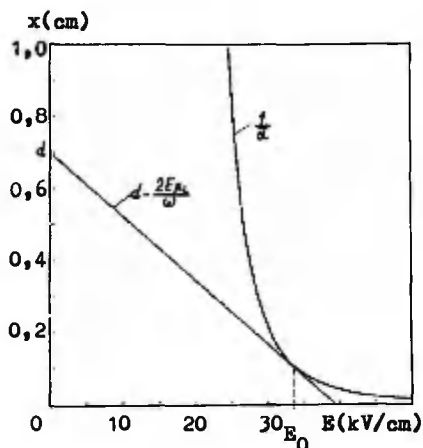


Рис. 7. Графическое решение системы уравнений (8).

Бесконечно высоким частотам соответствует прямая, параллельная оси  $E$ ; критическую частоту  $f_{к1}$  определяет прямая, являющаяся касательной к кривой  $1/\alpha$ . Оказывается, что точка касания кривой  $1/\alpha$  к прямой, исходящей из точки  $d$ , дает значение  $E$ , равное пробивному  $E_0$  при постоянном поле в однородном промежутке, длиной  $d$ . Совпадение удовлетворительное в интервале  $d = 0,1 \text{ мм} - 2 \text{ см}$ .

В заключение автор выражает благодарность доценту кафедры общей физики ТГУ Куду К.Ф. за полезные дискуссии и постоянный интерес к работе.

#### Литература

1. Мик Дж., Крегс Дж. Электрический пробой в газах. - М.: Изд-во иност. лит., 1960.
2. Аронов М.А. и др. Электрические разряды в воздухе при напряжении высокой частоты. - М.: Энергия, 1969.
3. Френсис Г. Ионизационные явления в газах. - М.: Атомиздат, 1964.
4. Куду К.Ф. О начальных стадиях одноэлектродного ВЧ разряда в атмосферном воздухе // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1973.-Вып. 320. - С. 287-307.

5. Столов А.Л. Полное и критическое напряжение факельного разряда // Уч. зап. Казан. ун-та. - 1957. - Вып. II7, кн. 2. - С. 130-132.
6. Райзер Ю.П. Основы современной физики газоразрядных процессов. - М.: Наука, 1980.
7. Гинзбург В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. - М.: Наука, 1967.
8. Физика и техника низкотемпературной плазмы / Под ред. С.В. Дресвина. - М.: Атомиздат, 1972.
9. Техника высоких напряжений / Под ред. Д.В. Разевига.- М.-Л.: Энергия, 1964.
10. Тарасова Т.Н. Условия накопления положительного объемного заряда при напряжении высокой частоты в воздушных промежутках различной конфигурации // Электричество. - 1974. - № 5. - С. 84-87.
11. Куду К.Ф. О начальных стадиях разряда с острия в воздухе. - Тарту, 1960.
12. Жуков А.А. Положительный объемный заряд и характер снижения в области первой критической частоты // ЖТФ.- 1967. - Т. 37. - Вып. 4. - С. 710.
13. Badaloni S., Gallimberti I. Basic data of air discharges, UPe-72/05, 1972.
14. Sigmond R.S. Basic corona phenomena: The roles of space charge saturation and secondary streamers in breakdown // XVI Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Inv. Papers. - Düsseldorf, 1983. - P. 174-186.
15. Pim J.A. The electrical breakdown strength of air at ultra-high frequencies // Proc. IEE. - 1949. - Vol. 96, N 40. - P. 117-129.
16. Fatehchand R.R.T. The electrical breakdown of gaseous dielectrics at high frequencies // Proc. IEE. - 1957. - Vol. 104C, N 6. - P. 489-495.
17. Gänger B. Der Hochfrequenzdurchschlag verdichteter Gase // Arch. Elektrotechnik. - 1943. - Bd. 37, N. 6. - S. 267-286.



# ACCUMULATION OF CHARGED PARTICLES IN THE DISCHARGE GAP UNDER HIGH-FREQUENCY VOLTAGE

M. Aints

## S u m m a r y

The rising of a high-frequency discharge is discussed in the case where the electrons cross the discharge gap during the half-cycle of high-frequency electric field, but ions can not do it. The processes of ionisation, attachment and detachment of electrons, recombination, diffusion and drifting are taken into consideration. It is shown, that processes on the electrode surface must not be taken into account. On the basis of the continuity equation for electron and positive and negative ion densities, the condition of self-sustaining of the high-frequency discharge is obtained. The equations obtained make possible to calculate the critical value of the high-frequency voltage, over which the accumulation of charged particles in the discharge gap occurs. The values of calculated voltages coincide with the experimental values of the onset voltages of the high-frequency discharge in air in wide region of pressures, frequencies and discharge gap shapes, including the gaps with strongly non-uniform fields.

## ДИНАМИКА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПЕРЕХОДНОЙ СТАДИИ РАЗРЯДА В ЧИСТОМ АЗОТЕ

Х.И. Корге, М.Р. Лаан, Я.А. Сузи

### Введение

До настоящего времени информация о переходной стадии разряда в сильно неоднородном поле в чистом азоте получена в интегральном свете [1]. Хотя имеются публикации о регистрации свечения подобных разрядов со спектральным разрешением, но либо временное разрешение было невысокое [5], либо ограничились представлением лишь характерных временных зависимостей [8].

Из-за высокой скорости развития разряда и недостаточной интенсивности некоторых спектральных линий необходима спектрально-разрешенная регистрация явлений методом счета фотонов одновременно с наносекундным временным разрешением. Соответствующая установка с возможностью абсолютной калибровки измеренной интенсивности разработана в нашей лаборатории [2].

Целью настоящей работы было исследование переходной стадии разряда методами количественной спектроскопии с адекватным временным разрешением.

### Формирование разряда

Подробное описание разрядов в чистом азоте и общих экспериментальных условий приведено в [3, 6]. В данной работе полярность острия ( $\phi$  1 мм) была отрицательной.

В зависимости от величины напряжения разряд существует в двух различных формах (рис. 1). При напряжениях  $\approx 5-6,5$  кВ наблюдается слаботочный разряд ( $\leq 1$  нА) в виде слабого свечения на вершине острия, а при больших напряжениях - в сильноточной форме ( $> 10$  мкА). Установившийся сильноточный разряд имеет следующие характерные области: катодное пятно, яркий узкий канал, который на расстоянии  $\approx 0,5$  мм от острия переходит в слабосветящийся диффузный канал, простирающийся до анода. Ток разряда в этом режиме контролируется бал-

ластным сопротивлением.

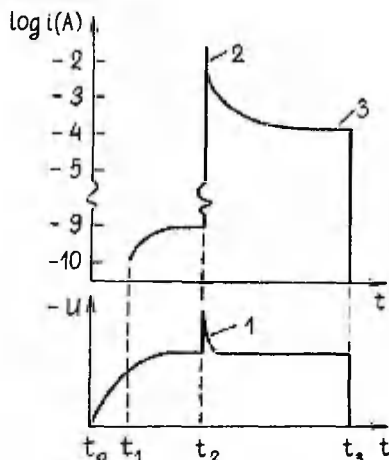


Рис. 1. Иницирование перехода разряда:  $t_0$  - приложение основного напряжения,  $t_1$ - $t_2$  - слабый разряд,  $t_2$  - момент иницирования,  $t_2$ - $t_3$  - установление сильноточного разряда,  $t_3$  - прерывание разряда, 1 - иницирующий импульс, 2 - переходная стадия, 3 - установившийся сильноточный разряд.

Переход из одной формы в другую может происходить самопроизвольно [6], либо его можно иницировать. Длительность переходной стадии - порядка 20 нс.

Для регистрации перехода разряда с наносекундным временным разрешением необходима строгая временная привязка начала разряда к запуску регистрирующей системы. Поэтому основное напряжение питания  $U$  выбиралось ниже порога сильноточного разряда, и в необходимый момент (рис. 1) этот разряд иницировали кратковременным импульсом напряжения с крутым фронтом (фронт  $\leq 10$  нс, амплитуда  $\approx 4$  кВ). Частота повторения разряда 27 Гц.

#### Схема регистрации

Оптическая система регистрации состояла из двух ахроматических кварцевых линз, дающих 10-кратное увеличение на входе монохроматора МДР-23 или спектрографа ИСП-30. За монохроматором следует ФЭУ типа "Орех" в однофотонном режиме счета с блоком управления, позволяющим получить наносекунд-

ное временное разрешение [2].

Спектрограф ИСП-30 использовали для определения вращательной температуры в сильноточном разряде.

### Абсолютная калибровка

Абсолютная калибровка измерительной системы производилась при помощи температурной (ленточной) лампы ТРУ И100-2530, которая проградуирована на яркостные температуры в диапазоне волн 300...656 нм во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.

Измерительная часть системы (линзы, монохроматор, ФЭУ и т.д.) и их расположение в точности совпадают с примененными при измерениях. Калибровка была проведена на всех длинах волн, использованных в эксперименте.

### Определение интенсивности полос

В эксперименте был измерен временной ход интенсивности ряда колебательных переходов между состояниями  $S^2P_u \rightarrow V^3P_g$  ( $2^+$  система) молекул азота в канале разряда на расстоянии 0,39 мм от острия. Были исследованы следующие переходы:  $0 \rightarrow 0$  (кант полосы 337,0 нм),  $0 \rightarrow 2$  (380,4 нм),  $0 \rightarrow 3$  (405,8 нм),  $1 \rightarrow 0$  (315,8 нм), и  $2 \rightarrow 1$  (313,5 нм).

Полная интенсивность полосы колебательного перехода  $v' \rightarrow v''$  в момент  $t$  выражается формулой:

$$J_{v'v''}(t) = n_{v'v''}(t) \cdot B_{v'v''} \cdot F_{v'v''}(\Delta\lambda, T_r), \quad (1)$$

где  $n_{v'v''}(t)$  - подсчитанное количество фотонов в момент за единицу времени;

$B_{v'v''}$  - калибровочный коэффициент, учитывающий эффективность счета фотонов перехода  $v' \rightarrow v''$ , излучающий объем, телесный угол и пр.;

$F_{v'v''}(\Delta\lambda, T_r)$  - поправка [5, 7], учитывающая распределение интенсивности перехода при вращательной температуре  $T_r$  и то, что регистрируется только часть излучения со спектральной шириной  $\Delta\lambda$  у канта полосы. Эти поправки рассчитаны и табулированы в [5].

Для определения излучающего объема разряд фотографировали с помощью электронно-оптического усилителя изображения. Полученное изображение фотометрировали и, применяя преобра-

зование Абеля, получали диаметр канала. На исследуемом отрезке разряда диаметр канала в переходной стадии равен 0,09 мм, а у сильноточного разряда - 0,15 мм.

### Определение температуры газа $T_g$ в разряде

В настоящем эксперименте можно считать  $T_g \approx T_r$ . Температуру  $T_r$  в разряде определяли по методике, предложенной в [7]. Для этого использовали переходы  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 2$  и  $0 \rightarrow 3$  системы  $2^+$ .

Полная интенсивность полосы перехода дается формулой:

$$J_{v'v''}(t) = A_{v'v''} N_{v'}(t), \quad (2)$$

где  $A_{v'v''}$  - абсолютная вероятность спонтанного перехода полосы;

$N_{v'}(t)$  - населенность уровня  $v'$  в момент  $t$ .

Для полос с одинаковыми верхними колебательными уровнями  $v'$  получим из (1) и (2):

$$\frac{J_{v'v''_1}(t)}{J_{v'v''_2}(t)} = \frac{A_{v'v''_1}}{A_{v'v''_2}} = \frac{n_{v'v''_1}(t)}{n_{v'v''_2}(t)} \cdot \frac{B_{v'v''_1}}{B_{v'v''_2}} \cdot \frac{F_{v'v''_1}(\Delta\lambda, T_r)}{F_{v'v''_2}(\Delta\lambda, T_r)} \quad (3)$$

Взяв значения  $A_{v'v''}$  из [9], можно по измеренным  $n_{v'v''}(t)$  и  $B_{v'v''}$  определить  $T_r$  из соотношения  $F_{v'v''_1}(\Delta\lambda, T_r) / F_{v'v''_2}(\Delta\lambda, T_r)$ .

При сравнении попарно интенсивности переходов  $0 \rightarrow 0$  и  $0 \rightarrow 2$  или  $0 \rightarrow 0$  и  $0 \rightarrow 3$  установлено, что в течение переходной стадии в канале разряда сохраняется комнатная температура. В канале установившегося сильноточного разряда  $T_g = (1100+300)$  К. Эту температуру определили также со спектрограммы по R-ветви вращательной структуры перехода  $0 \rightarrow 0$  ( $J = 24-39$ ). Полученное значение несколько выше ( $1500 \text{ К} \pm 200 \text{ К}$ ), но в общем согласие можно считать удовлетворительным.

### Определение динамики населенностей в состоянии $C^3\Pi_u$

Для состояния  $C^3\Pi_u$  были определены временные зависимости населенностей колебательных уровней 0, 1 и 2 по измеренному излучению переходов:

$$N_{Cv''}(t) = \frac{J_{v'v''}(t)}{A_{v'v''}} = \frac{n_{v'v''}(t) \cdot B_{v'v''}(t) \cdot F_{v'v''}(\Delta\lambda, T_r)}{A_{v'v''}} \quad (4)$$

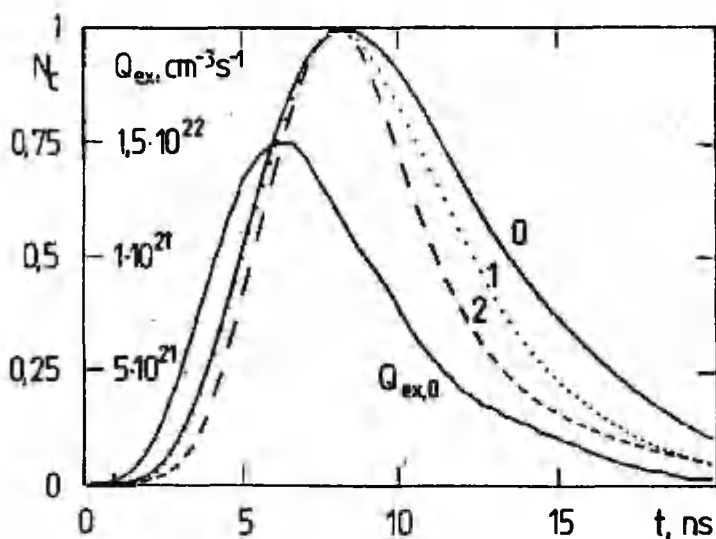


Рис. 2. Динамика населенностей колебательных уровней состояния  $C^3\Pi_u$  в относительных единицах ( $v' = 0$ :  $N_{c0, \max} = 3 \cdot 10^{13}$ ;  $v' = 1$ :  $N_{c1, \max} = 7 \cdot 10^{12}$ ;  $v' = 2$ :  $N_{c2, \max} = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ) и возбуждения  $Q_{ex,0}$  уровня  $v' = 0$ .

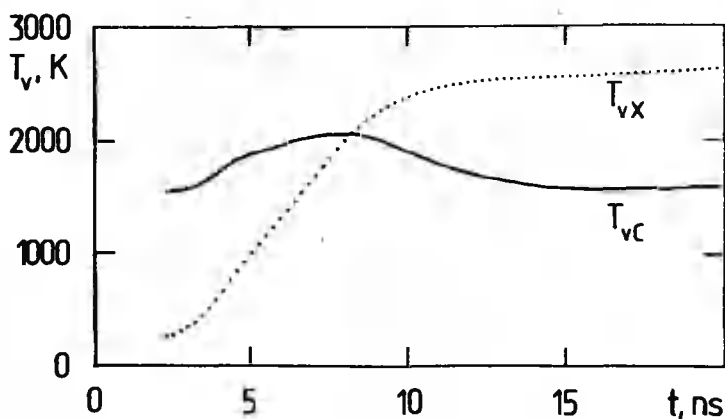


Рис. 3. Динамика колебательной температуры в состояниях  $C^3\Pi_u$  ( $T_{vC}$ ) и  $X^1\Sigma_g^+$  ( $T_{vX}$ ).

Населенность  $N_{c0}$  уровня  $v' = 0$  определили по переходу  $0 \rightarrow 0$  и проверяли по переходам  $0 \rightarrow 2$  и  $0 \rightarrow 3$ . Населенность  $N_{c1}$  уровня  $v' = 1$  была определена по переходу  $1 \rightarrow 0$  и  $N_{c2}$  для  $v' = 2$  по  $2 \rightarrow 1$ .

Динамика населенностей этих уровней представлена на рис. 2. Все три кривые сглажены и нормированы на единицу в максимуме, чтобы показать различие в скорости спада населенности различных колебательных уровней. Максимальные населенности следующие:  $N_{c0, \max} = 3 \cdot 10^{13}$ ,  $N_{c1, \max} = 7 \cdot 10^{12}$ ,  $N_{c2, \max} = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . В стационарном сильноточном разряде:  $N_{c0} = 1 \cdot 10^{10}$ ,  $N_{c1} = 6 \cdot 10^9$ ,  $N_{c2} = 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ .

Кинетическое уравнение, отражающее динамику населенности  $N_{cv'}$  уровня  $v'$ , можно в течение переходной стадии представить в виде:

$$\frac{dN_{cv'}}{dt} = k_{cv'}^e n_e N_x - k_{cv'}^q N_x N_{cv'} - N_{cv'} \sum_i A_{v'v_i''} \quad (5)$$

где  $dN_{cv'}/dt$  - скорость изменения населенности уровня  $v'$ ;

$k_{cv'}^e$  - коэффициент скорости возбуждения уровня  $v'$  ( $C^3\Pi_u$ ) электронным ударом;

$n_e$  - концентрация электронов;

$k_{cv'}^q$  - коэффициент тушения уровня  $v'$  состояния  $C^3\Pi_u$  при столкновении с нейтральными молекулами;

$N_x$  - концентрация нейтральных молекул (приравнивается общей концентрации);

$A_{v'v_i''}$  - вероятность спонтанного перехода  $v' \rightarrow v_i''$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ).

Коэффициенты тушения уровней 0, 1 и 2 ( $C^3\Pi_u$ ) приведены в [10], а вероятности переходов - в [9]. Различие в спаде населенностей разных уровней обусловлено различными коэффициентами тушения ( $k_{c0}^q = 1,2 \cdot 10^{-11}$ ,  $k_{c1}^q = 2,4 \cdot 10^{-11}$  и  $k_{c2}^q = 8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ ), так как величина  $\sum_i A_{v'v_i''}$  для этих уровней почти одинакова ( $\approx 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ).

Решая уравнение (5), получим динамику возбуждения уровня  $C^3\Pi_u$ , т.е. временной ход величин  $Q_{ex, v'} = k_{cv'}^e n_e N_x$  для  $v' = 0, 1$  и 2. Нормированные кривые  $Q_{ex, v'}$  имеют почти одинаковые временные зависимости. В качестве примера на рис. 2 приведен ход возбуждения уровня  $v' = 0$  состояния  $C^3\Pi_u$  (кривая  $Q_{ex, 0}$ ).

### Определение колебательной температуры состояний $C^3\Pi_u$ и $X^1\Sigma_g^+$

По населенностям колебательных уровней 0, 1 и 2 состояния  $C^3\Pi_u$  определена эффективная колебательная температура  $T_{VC}$  в предположении бальмановского распределения (рис. 3).

В принципе по населенностям состояния  $C^3\Pi_u$  можно определить и населенность основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  [4], но из-за погрешностей эксперимента получаются при решении соответствующей системы уравнений неразумные результаты.

Для стационарных тлеющих разрядов найдена связь между колебательными температурами  $T_{VC}$  и  $T_{VX}$  [4, II] в случае, когда тушение  $C^3\Pi_u$  происходит радиационным путем. При атмосферном давлении преобладает столкновительное тушение с нейтральными молекулами и для применения результатов [4, II] его следует исключить. Это можно сделать, интегрируя уравнение (5) по отношению к  $N_{CV}$ , с условием  $k_{CV}^q = 0$ . По полученному распределению населенностей  $N_{CV}$  ( $k_{CV}^q = 0$ ) рассчитывается колебательная температура состояния  $C^3\Pi_u$  и по ней -  $T_{VX}$  (рис. 3, расчет по данным [4]).

По динамике  $T_{VX}$  рассчитывается распределение населенности состояния  $X^1\Sigma_g^+$  в любой момент времени и определяют динамику возбуждения колебательных уровней  $X^1\Sigma_g^+$  с учетом того, что в переходной стадии следует учитывать только возбуждение так как  $V \rightarrow V$  или  $V - T$  обмен не успевают еще включиться. Сравнивая динамику возбуждения колебательных уровней состояний  $C^3\Pi_u$  и  $X^1\Sigma_g^+$ , можно по данным [12] непосредственно вычислить напряженность поля  $E/N$  и концентрацию электронов  $n_e$  на исследуемом участке разряда.

Рассчитанные таким образом максимальные значения концентрации электронов ( $n_e \approx 9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) и напряженности поля ( $E/N \approx 50 \cdot 10^{-17} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ ) дают величиной тока разряда  $\approx 500 \text{ мА}$ , что больше, чем на два порядка превышает величину, наблюдаемую в эксперименте.

Это противоречие показывает, что в переходной стадии разряда в сильно неоднородных полях, невозможно по колебательному распределению  $N_{CV}$  или по температуре  $T_{VC}$  состояния  $C^3\Pi_u$  определить колебательную температуру  $T_{VX}$  основного состояния молекулы азота  $X^1\Sigma_g^+$ , как это делается в случае стационарных разрядов.



## Литература

1. Корге Х.Й. Развитие разряда с положительного острия // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по физике электр. про-  
боя газов. - Тарту, 1984. - Ч. II. - С. 207-210.
2. Кууск У., Лаан М., Сузи Я. Регистрация спектра ВЧ разря-  
да с наносекундным временным разрешением. См. наст.  
сб., с. 34-42.
3. Корге Х.Й. Разряд в чистом азоте при атмосферном давле-  
нии в промежутке острие-плоскость // Уч. зап. Тарт.  
ун-та. - 1979. - Вып. 479. - С. 107-114.
4. Новгородов М.З., Очкин В.Н., Соболев Н.Н. Измерения коле-  
бательных температур в ОКГ на  $\text{CO}_2$  // Ж. техн. физ. -  
1970. - Т. 40. - Вып. 6. - С. 1268-1274.
5. Hartmann G. Spectroscopie de la décharge couronne: étu-  
des des mecanismes de collisions dans le dard  
(streamer). - Thèse doct. sci. - Orsay, 1977. - 167  
+ 22 p.
6. Korge H., Kudu K., Laan M. The discharge in pure nitro-  
gen at atmospheric pressure in point-to-plane di-  
scharge gap // 3rd Int. Symp. High Voltage Eng.-Mi-  
lan, 1979. - Paper N 31.04.
7. Laan M., Susi J. Optical diagnostics of the propagating  
HF discharge in nitrogen // Уч. зап. Тарт. ун-та. -  
1987. - Вып. 755. - С. 3-9.
8. Kondo K., Ikuta N. Highly resolved observation of the  
primary wave emission in atmospheric positive-strea-  
mer corona // J. Phys. D: Appl. Phys. - 1980. - Vol.  
11. - P. L33-L38.
9. Shemansky D.E., Broadfoot A.L. Excitation of  $\text{N}_2$  and  $\text{N}_2^+$   
systems by electrons. I: Absolute transition proba-  
bilities // J.Q.S.R.T. - 1971. - Vol. 11. - P. 1385-  
1400.
10. Urošević V.V., Božin J.V., Petrović Z.Lj. Excitation of  
the  $\text{C}^3\Pi_u$  state of  $\text{N}_2$  by an electron swarm // Z. Phys.  
A: Atoms and Nuclei. - 1983. - Vol. 309. - P. 293-  
300.
11. Ochkin V.N. Vibrational temperature in molecular dis-  
charge plasmas // XI Int. Conf. on Phenomena in Ion-  
ized Gases, Contr. Papers. - Prague, 1973. - P. 12.

12. Brunet H., Vincent P., Rocca Serra J. Ionization mechanism in a nitrogen glow discharge // J. Appl. Phys. - 1983. - Vol. 54. - N 9. - P. 4951-4957.

# VIBRATIONAL TEMPERATURE EVOLUTION IN THE TRANSIENT DISCHARGE IN PURE NITROGEN

H. Korge, M. Laan, J. Susi

## S u m m a r y

The paper deals with the vibrational temperature determination in the non-stationary (negative pulse excited) discharge through pure nitrogen at atmospheric pressure in the point-to-plane discharge gap. The vibrational temperature alteration during the transient state of the discharge is determined for  $C^3\Pi_u$  and  $X^1\Sigma_g^+$  (ground) states, proceeding from the absolute intensity measurements of the 2nd positive system bands of nitrogen using the photon-counting system with one-nanosecond resolution. The vibrational temperature  $T_{vX}$  is obtained from  $T_{vC}$  accordingly to the coupling model of [4] (the difference in quenching coefficients for different vibrational levels of  $C^3\Pi_u$  state are taken into account in our case). The discharge current, calculated from the growth of  $T_{vX}$ , is more than two orders bigger than the measured one. This contradiction shows that in strongly non-uniform field in the transient phase of the discharge the coupling model similar to [4] is not acceptable.

## РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРА ИМПУЛЬСНОГО ВЧ РАЗРЯДА С НАНОСЕКУНДНЫМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

У.И. Кууск, М.Р. Лаан, Я.А. Сузи

В [1] указано на сильное различие в значениях напряженности электрического поля, полученных по эквивалентной схеме ВЧ разряда [2] и оцененных по спектральным измерениям. Максимальная населенность состояния  $S^3P_u$  на начальных стадиях ВЧ разряда существенно больше, чем она должна быть по тем значениям напряженности поля, которые получаются из эквивалентной схемы (различия в населении примерно в  $10^4$  раз). По нашим представлениям, это может быть связано с негармоничной зависимостью поля  $E = E(t)$  в разрядном канале. Однако для доказательства этого требуется проведение спектральных измерений с наносекундным разрешением во время выбранного ВЧ периода импульсного ВЧ разряда (рис. 1).

Из предыдущих экспериментов [1] вытекает, что спектральные исследования ВЧ разряда по полупериодам методом измерения тока ФЭУ, оказываются невозможными из-за малой интенсивности излучения. В виду этого разработана система регистров слабых и быстроизменяющихся световых потоков с наносекундным временным разрешением. Регистрирующая система нашла уже применение при исследовании импульсного разряда в азоте [3]. Ниже даются краткое описание и принцип работы этой системы.

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 2. Она включает систему возбуждения разряда, систему синхронизации и систему регистрации излучения разряда (на схеме она выделена штриховой линией).

В основе работы регистрирующей системы лежит метод стробоскопического осциллографирования, совмещенный с методом счета фотонов. Система отличается от классических схем счета фотонов [4] тем, что временное разрешение системы обеспечивается применением стробоскопического преобразования на входе ФЭУ [5, 6]. Это заметно понижает требования к электронной аппаратуре на выходе ФЭУ.

Работой всей регистрирующей системы управляет стробоско-

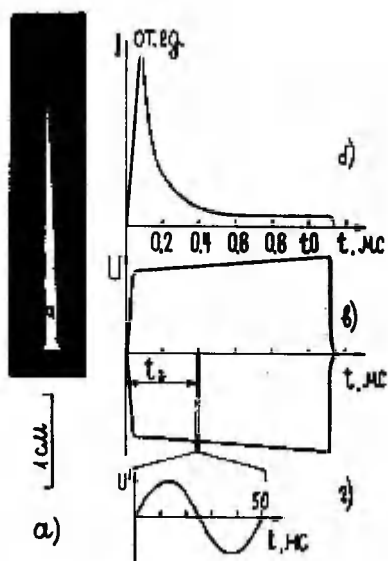


Рис. 1. Развивающийся импульсный ВЧ разряд в азоте при атмосферном давлении (несущая частота 20 МГц, частота следования 50 Гц): а) внешний вид ( $\square$  - область исследования), б) временная зависимость интенсивности излучения  $I$  полосы  $0 \rightarrow 0.2^+$  системы азота (337 нм), усредненная по ВЧ полупериодам, в) огибающая ВЧ радиоимпульса на остривом электроде, г) выбранный участок регистрации ( $t_d$  - время задержки запуска регистрирующей системы).

пический осциллограф (СО) типа С8-13 с помощью блока управления (БУ), выполненного на ТТЛ схемах. В качестве счетного блока (БС) используется амплитудный анализатор типа NTA 1024, работающий в режиме многоканального счета с внешним управлением. Сигналами управления являются сигналы запуска развертки и запуска генератора стробимпульсов СО. БУ обеспечивает соответствие между каналами БС и точками считывания СО. Метод счета фотонов требует многократного повторения разверток. При этом результаты счета, относящиеся к одним и тем же каналам, складываются.

Стробоскопическое преобразование на входе ФЭУ осуществ-

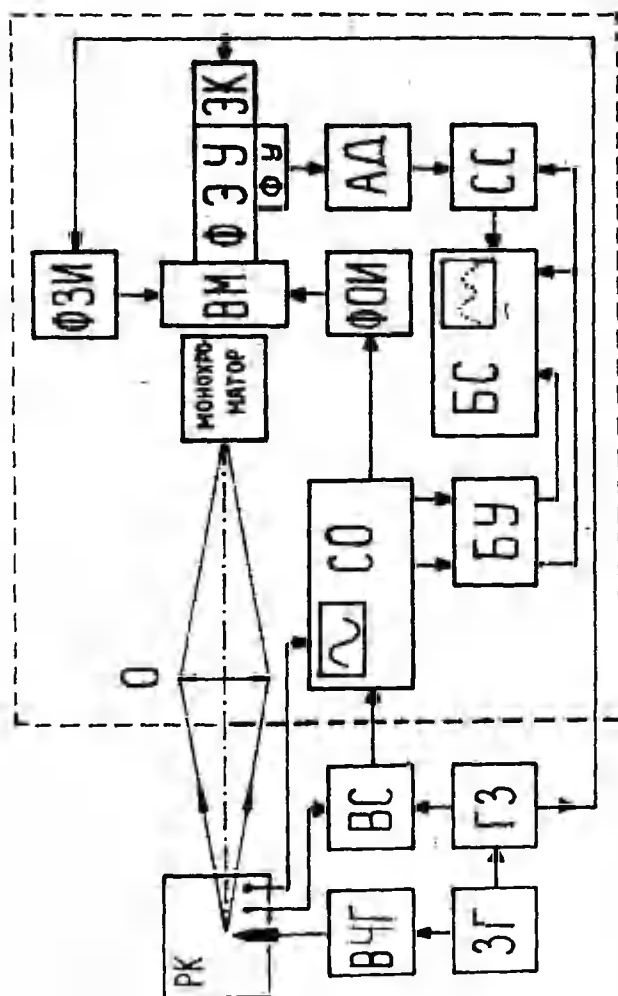


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки (обозначения смотри в тексте).

ляется с помощью внешнего модулятора (ВМ) фототока ФЭУ [5, 6]. ВМ представляет собой отрезок коаксиальной 75-омной линии с введенным в нее выступом — модулирующим электродом, электрическое поле которого воздействует на электроны, эмитированные с фотокатода. ВМ работает в импульсном режиме. Положительное импульсное напряжение на модуляторе запирает промежуток катод — первый динод ФЭУ на определенное время. В данной системе импульс напряжения 80 В от формирователя запирающих импульсов (ФЗИ) гарантирует примерно 100-кратное уменьшение фототока приблизительно на 6 мкс. Подавая на ВМ во время действия запирающего импульса короткий отрицательный импульс от формирователя отпирающих импульсов (ФОИ), восстанавливается чувствительность ФЭУ на время, равное его длительности. Этим и определено временное разрешение регистрирующей системы.

ФОИ состоит из тиратронного коммутатора и диодного обострителя. Для стабилизации включения тиратрона используется форсированный запуск от волнового ~~формирования~~ на тиристорах КУ 103В [7]. На фронте тиратронного импульса срабатывает диодный обостритель на диоде КД 210В, работающий в режиме задержки лавинного пробоя [8, 9]. Полученный перепад напряжения, проходя дифференцирующую цепь, создает на выходе ФОИ импульс амплитудой  $\sim 250$  В и длительностью на основании  $\leq 1$  нс. В данном случае отпирающий импульс превышает запирающий по амплитуде в 3 раза. При этом замечено увеличение чувствительности ФЭУ в несколько раз.

Излучение регистрируется статистическим однофотонным методом [10]. В качестве одноэлектронного ФЭУ в данной системе применяется ФЭУ — "Орех". Подобранный нами ФЭУ имеет четко выраженный одноэлектронный максимум в амплитудном распределении шумовых импульсов. С выхода ФЭУ сигнал поступает через формирующий усилитель (ФУ) на амплитудный дискриминатор (АД), который выделяет одноэлектронные (фотонные) импульсы. В качестве АД используется соответствующий блок выше отмеченного амплитудного анализатора типа NTA 1024. Это позволяет простым переключением режима анализатора снимать амплитудное распределение шумовых импульсов ФЭУ и по нему непосредственно судить о качестве ФЭУ, а также установить подходящий уровень дискриминации [10]. АД выдает стандартные импульсы длительностью  $\sim 50$  нс на уровне ТТЛ, которые поступают на схему совпадения (СС). СС служит для выделения фотоэлектронных импульсов, испущенных во время действия отпирающего им-

пульса на модулятор ФЭУ. ФЭУ запускается прямо от генератора строб-импульсов СО. Синхронно со строб-импульсами в ВЧ вырабатываются импульсы длительностью 50 нс, которые поступают на второй вход СС. Совпадающие импульсы записываются в определенных каналах ЕС. Временное разрешение СС ( $\sim 100$  нс) практически полностью исключает регистрацию импульсов темного тока ФЭУ.

В данной работе объектом исследования является импульсный ВЧ разряд, возбуждаемый в разрядной камере (РК) с помощью ВЧ генератора (ВЧГ). Задающий генератор (ЗГ) задает длительность и частоту следования радиоимпульсов, а также запускает регистрирующую систему через генератор задержки (ГЗ). ГЗ служит для установления задержки  $t_z$  между запуском регистрирующей системы и началом радиоимпульса (рис. 1). Синхроимпульс для запуска СО вырабатывается в блоке высокочастотного синхронизатора (ВС) после запираания ФЭУ внешним модулятором (ВМ). ВЧ напряжение на остривом электроде изображается на экране СО.

При регистрации излучения ВЧ разряда на ФЭУ попадают импульсы засветки от разряда с длительностью порядка 1 мс и частотой следования 50 Гц (рис. 1). Для предотвращения эффекта усталости диодной системы ФЭУ предусмотрено включение ФЭУ с помощью электронного ключа (ЭК) в рабочее состояние только во время действия ВМ. Работа ЭК основывается на управлении усилением ФЭУ ( $10^{-4}$ – $10^5$  раз) переключением двух соседних диодов из встречного включения в нормальное [11]. Переключение осуществляется бистабильной электронной схемой на высоковольтных транзисторах, которая включена последовательно в делитель напряжения ФЭУ между 3 и 4 диодами. Длительность открытого состояния ФЭУ составляет  $\sim 10$  мкс. Запуск ФЭУ и переключение ЭК осуществляются одновременно от генератора задержки (ГЗ).

Экспериментальная установка реализует многоканальный статистический метод регистрации быстротекущих световых процессов с временным разрешением порядка 1 нс. Работу установки в случае развивающегося ВЧ разряда в азоте иллюстрируют рис. 3 и 4. В эксперименте регистрировали зависимости интенсивности излучения полосы  $0 \rightarrow 0\ 2^+$  системы азота (337 нм) в электродном пятне (рис. 3 и 4) и в разрядном канале (рис. 4) в разные моменты времени  $t_z$  (рис. 1). Результаты измерения получены при 1000-кратной развертке. При этом использовалось примерно 250 точек считывания при эффективной

длительности развертки СС 50 нс (реальная длительность развертки составляет 5 с). Рис. 3 показывает статистический характер результатов измерения (число фотонов в соответствующем канале). На рис. 4 представлены сглаженные кривые зависимости интенсивности излучения в течение двух ВЧ периодов (шумовой фон вычитан).

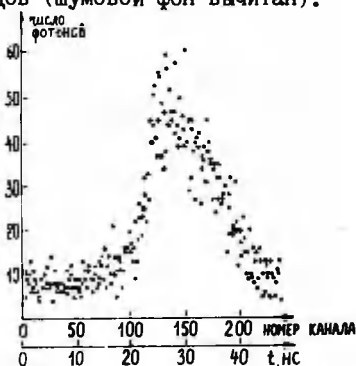


Рис. 3. Распределение считанных фотонов по каналам. Эффективная длительность развертки - 50 нс (один ВЧ период).

Сравнивая результаты настоящего и предыдущих экспериментов [12], наблюдается сходство между ними. Однако в данном случае можно заметить более крутые изменения в интенсивности излучения, что, по-видимому, связано с более высоким временным разрешением аппаратуры. Недостатком описанной установки при регистрации излучения ВЧ разряда является то, что шумовые импульсы составляют  $\sim 30\%$  всех регистрируемых импульсов. Это связано с тем, что наряду со световыми импульсами, регистрируемыми наносекундным временным разрешением, регистрируются и фотоимпульсы, просачивающиеся через запертый ФЭУ и попадающие в пределы временных ворот СС. При этом уровень шума зависит от распределения интенсивности излучения в ВЧ периоде (рис. 4). Видно, что чем меньше глубина модуляции излучения, тем больше уровень шума. При исследовании одиночных коротких световых импульсов шумовой фон практически отсутствует [3]. От шумовых импульсов можно в значительной мере освободиться включением наносекундной СС на выходе ФЭУ.



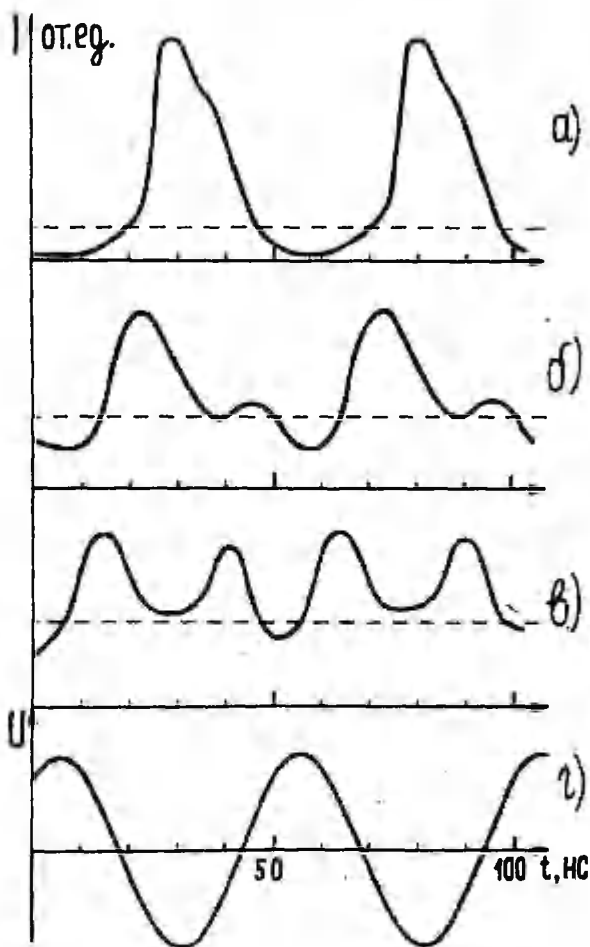


Рис. 4. Изменение интенсивности излучения ВЧ разряда (см. рис. 1) по полупериодам (полоса  $0 \rightarrow 0$   $2^+$  системы азота) а) в электродном пятне:  $t_1 \approx 900$  мкс, б) в разрядном канале:  $t_1 \approx 90$  мкс и в)  $t_1 \approx 200$  мкс. (--- уровень шума), г) ВЧ напряжение  $U$  на электроде.

## Литература

1. Сузи Я.А. Спектральные исследования импульсного высоко-  
частотного разряда в азоте: Дис. ... канд. физ.-мат.  
наук. - Тарту, 1986.
2. Айтс М.Х., Куду К.Ф., Хальясте А.Я. Определение макро-  
параметров высокочастотных разрядных вспышек // Уч.  
зап. Тарт. ун-та. - 1982. - Вып. 631. - С. 3-12.
3. Корге Х.Й., Лаан М.Р., Сузи Я.А. Динамика колебательной  
температуры в переходной стадии разряда в чистом  
азоте. См. наст. сб., с. 25-33.
4. Методы и аппаратура для исследований люминесценции: Сб.  
науч. тр. - Рига, 1985. - 151 с.
5. Рутковский И.З., Шавель Н.Н. Переходные характеристики  
внешнего модулятора фототока ф-э.у. // ПТЭ. - 1971.  
- № 6. - С. 123-125.
6. Рутковский И.З., Шавель Н.Н. Стробоскопическое преобра-  
зование на ф.э.у. // ПТЭ. - 1971. - № 6. - С. 125-127.
7. Зиенко С.И., Брытков В.В. Тиристорные формирователи вы-  
соковольтных наносекундных импульсов // ПТЭ. - 1983.  
- № 2. - С. 97-99.
8. Зиенко С.И. Формирование высоковольтных наносекундных  
перепадов напряжения серийными полупроводниковыми  
диодами с дрейфовым механизмом восстановления напря-  
жения // ПТЭ. - 1984. - № 4. - С. 100-102.
9. Зиенко С.И. Формирование высоковольтных субнаносекундных  
перепадов напряжения полупроводниковыми диодами с  
задержкой лавинного пробоя // ПТЭ. - 1985. - № 1. -  
С. 113-117.
10. Ветохин С.С., Гулаков И.Р. и др. Одноэлектродные фото-  
приемники. - М., 1986. - 160 с.
11. Шкатов В.Т., Адуев Б.П. Электронный ключ для временных  
ф.э.у. // ПТЭ. - 1978. - № 1. - С. 163-164.
12. Корге Х.Й., Лаан М.Р. Изучение формирования высокочас-  
тотного разряда на факельной частоте // Уч. зап.  
Тарт. ун-та. - 1977. - Вып. 409. - С. 3-27.

# NANOSECOND RESOLUTION REGISTRATION OF THE PULSE EXCITED HF DISCHARGE SPECTRUM

U. Kuusk, M. Iaan, J. Susi

## S u m m a r y

The present paper proposes a photon counting system for pulse-excited HF discharge spectrum investigation with one nanosecond time resolution. Block-scheme of the apparatus is presented with a description of main constituent parts. Test measurements were made in the case of a pulse-excited 20 MHz HF discharge from the point electrode in nitrogen at atmospheric pressure. The second positive system ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) intensity measurements were carried out in different states of the HF discharge evolution in the electrode layer and discharge channel.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСИМЕРНОГО ЛАЗЕРА С ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ИМПУЛЬСА 100 нс

Т.Р. Асу, М.Р. Лаан, А.К. Тийрик

В некоторых случаях применения эксимерных лазеров, например, в медицине, излучение направляют на объект по световоду. Во избежание больших потерь в световоде необходимо уменьшить пиковую мощность, сохраняя энергию в импульсе, т.е. увеличить длительность импульса генерации. Эксимерные лазеры, работающие в частотном режиме, имеют, как правило, короткий (15–20 нс) импульс генерации. Лазеры с большей длительностью импульса (100 нс и более) обычно работают в режиме одиночных импульсов и сложны по конструкции. В них в качестве накопителя энергии используются линии разных конструкций, а в качестве коммутатора – разрядники. Только в [1] описан лазер с тиратронной коммутацией энергии на смеси  $\text{Ne-Xe-HeCl}$ ; его длительность импульса – 100 нс и энергия в импульсе – 100 мДж.

В настоящей работе исследовались возможности получения импульса генерации длительностью порядка 100 нс в  $\text{Ne-Xe-HeCl}$  электроразрядном лазере с тиратронной коммутацией энергии.

### Конструкция и технические данные

Генератор высоковольтных импульсов для возбуждения активной среды был собран по простой, типичной для эксимерных лазеров схеме (рис. 1б). В ней можно выделить два контура – основной (1) и "обостряющий" (2). Накопительная емкость  $C_0 = 40 \text{ нФ}$  собрана из керамических конденсаторов К15-10; обостряющая емкость  $C_{об} = 2,2 \text{ нФ}$ , составленная из конденсаторов КВИ-3 или К15-V, расположена в камере.

В случае лазеров короткого импульса обычно  $C_{об} \approx C_0$  [2]. Здесь  $C_0$  является только накопителем, от которого энергия перекачивается в  $C_{об}$ . Малое значение волнового сопротивления контура  $C_{об}$ -разряд позволяет ввести в плазму большую энергию за короткое время. При этом  $C_{об}$  обеспечивает как достижение необходимой степени ионизации плазмы, так и

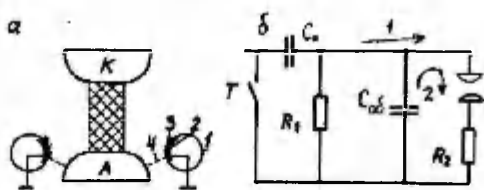


Рис. 1. а) схема предионизации: 1 - кварцевая трубка; 2 - алюминиевая фольга; 3 - алюминиевая проволока; 4 - разряд; б) схема генератора разрядного импульса:  $C_0 = 40$  нФ;  $C_{06} = 2,2$  нФ;  $R_1 = 50$  Ом;  $R_2 = 0,075$  Ом; Т - тиратрон ТГИ-1000/25.

поддержание ее в стадии генерации. В таких лазерах трудно достичь квазистационарного режима, в них разряд, как правило, имеет колебательный характер.

В нашем случае, как и в [2], роль обостряющего контура другая: энергия  $C_{06}$  расходуется для создания плазмы с необходимой концентрацией электронов ( $n_e = 10^{15}$  см<sup>-3</sup>). Далее разряд поддерживается основным контуром. В течение первого полупериода колебаний основного контура наблюдается устойчивое горение плазмы, сопровождающее генерацию. В этой стадии полярность напряжения на электродах не меняется, и возбуждение плазмы можно считать квазистационарным.

Волновое сопротивление основного контура, определяемое в основном индуктивностью тиратрона и конденсаторов, равно 1,2 Ом. Для получения удовлетворительной согласованности сопротивление плазмы не должно существенно отличаться от этого значения. Это обстоятельство ограничивает размеры разряда. В настоящем случае длина разряда составляла 30 см, расстояние между электродами - 2,2 см и ширина разряда - 1 см.

Предионизация осуществлялась при помощи УФ излучения разряда на двух кварцевых трубках, расположенных около анода так, чтобы вся межэлектродная область была бы освещена (рис. 1а). На прижатую к поверхности трубки (1) алюминиевую проволоку (3) подавался отрицательный импульс до 25 кВ, формируемый при помощи тиратрона ТГИ-500/16 и кабельного трансформатора. Электрод (2), расположенный внутри трубки, заземлен. Возникающий у проволоки разряд (4) распространяется сначала

по поверхности трубки, а затем по кратчайшему пути на анод.

Резонатор был образован из плоских зеркал с коэффициентами отражения 98% и 47%. При смеси  $\text{He-Xe-HCl}$  в соотношении 700:7:1 была получена энергия в импульсе генерации 100 мДж. Удельная энергия генерации соответственно 1,5 Дж/л. Энергия генерации измерялась тепловым приемником типа

### Энергетические характеристики лазера

Для определения энергетических характеристик и выяснения причин, определяющих характер лазерного импульса, регистрировались напряжение, ток, импульс генерации и временные зависимости спонтанного излучения  $\text{Xe}$ ,  $\text{Xe}^+$  и  $\text{XeCl}^*$  по методике, разработанной в [3], а также относительное поглощение линии ксенона  $\lambda = 4671 \text{ \AA}$ .

Напряжение на электродах измерялось с помощью омического делителя, ток разряда – методом падения напряжения на резисторе  $R_2$  (рис. 1б), а форма лазерного импульса определялась при помощи коаксиального фотоэлемента. Все измеряемые импульсы регистрировались стробоскопическим осциллографом С8-13.

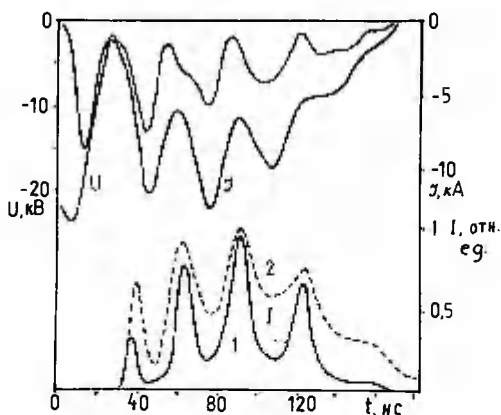


Рис. 2. Осциллограммы напряжения, тока и лазерного импульса:  $U$  – напряжение,  $I$  – ток,  $I$  – 1 и 2 – лазерный импульс.

Ток и напряжение разряда, поддерживаемого основным контуром, промодулированы колебаниями, которые связаны с обостряющим контуром (рис. 2). Это отражается и в импульсе генерации, причем колебания интенсивности генерации происходят в противофазе с колебаниями тока и напряжения. Особенно глубокая модуляция наблюдалась в импульсе генерации в том случае, когда выходным зеркалом резонатора являлось кварцевое окно камеры ( $R \approx 8\%$ ) (рис. 2, кривая 1). При замене его на зеркало с коэффициентом отражения  $R = 47\%$  модуляция лазерного импульса заметно уменьшалась (кривая 2) и энергия импульса возрастала от 64 до 100 мДж.

По току и напряжению вычислены энергетические характеристики разряда. На рис. 3 представлены временные зависимости суммарной энергии, вводимой в плазму и выделяемой в

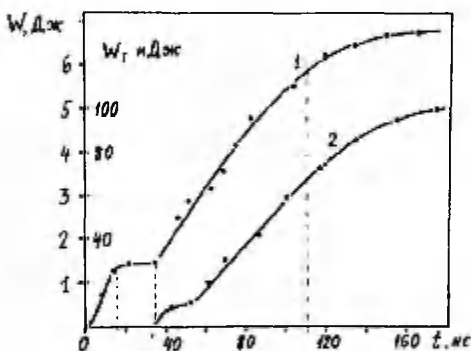


Рис. 3. Временные зависимости энергии: 1 - введенной в плазму; 2 - выделяемой в генерации.

генерации. В течение первого полупериода основного контура в плазме выделяется  $\sim 6,7$  Дж, что составляет около 60% накопленной в  $C_0$  энергии. Эффективность преобразования энергии, вводимой в плазму, в лазерное излучение в течение импульса линейно возрастает от 1,1% в  $t = 60$  нс до 1,9% в  $t = 160$  нс. В среднем эффективность равна 1,5%. Сравнивая ход изменения эффективности с осциллограммами тока и напряжения, можно заключить, что эффективность преобразования энергии возрастает с уменьшением колебаний тока и напряжения. Наблюдаемая модуляция генерации может быть связана либо с нарушением однородности активной среды из-за контрагиро-

вания разряда, либо с нарушением равновесия между возникновением и убылью молекул  $\text{XeCl}^*$ . Первая возможность является в данном случае маловероятной, поскольку: 1) визуально разряд остается однородным; 2) не наблюдается резкого роста интенсивности излучения  $\text{Xe}^+$ , который, как экспериментально установлено в [4], сопровождается контрагированием разряда; 3) модуляция наблюдается и в интенсивности спонтанного излучения  $\text{XeCl}^*$  регистрируемого в боковом направлении (рис. 4). На основании приведенных соображений можно заключить, что модуляция импульса генерации связана с кинетикой образования

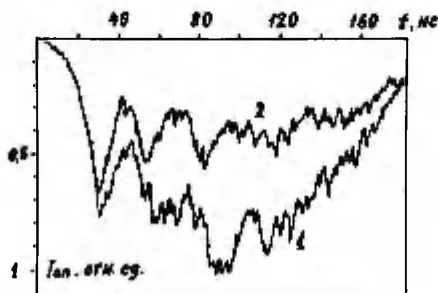


Рис. 4. Осциллограмма спонтанного излучения  $\text{XeCl}^*$   
 $\lambda = 350 \text{ нм}$ ; 1 - режим отсутствия генерации;  
 2 - в режиме генерации.

В стадии квазистационарного возбуждения энергии электрического поля не достаточно для ионизации ксенона прямым электронным ударом - преобладающей является ступенчатая ионизация. Кинетика ионизации и рекомбинации тесно связана с распределением атомов  $\text{Xe}$  по возбужденным состояниям [5], для исследования которого было проведено измерение относительного поглощения линии  $\text{Xe}$ ,  $\lambda = 4671 \text{ \AA}$  (переход  $7p - 6$ ).

В общем случае интегральный коэффициент поглощения выражается формулой:

$$\int_0^\infty \alpha(\nu) d\nu = \frac{g_k}{g_i} \frac{c^2}{8\pi \nu_{ki}^2} A_{ki} N_i \left(1 - \frac{g_i}{g_k} \frac{N_k}{N_i}\right),$$



где  $N_i, N_k$  - населенности соответственно нижнего и верхнего уровней,  $A_{ki}$  - вероятность спонтанного перехода,  $g_k, g_i$  - статистические веса уровней [6]. Если  $N_k \ll N_i$  то путем измерения поглощения можно определить абсолютную населенность нижнего уровня. Если  $N_i, N_k$  сравнимы, то на основании поглощения можно получить информацию об отношении  $N_k/N_i$ ; для определения абсолютного значения  $N_i$  следует дополнительно определить  $N_k$  из абсолютных измерений интенсивности линии.

Относительное поглощение измерялось по методу одного зеркала [6], сущность которого поясняется на рис. 5. Поток,

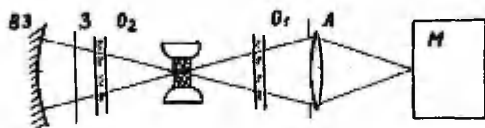


Рис. 5. Схема измерения относительного поглощения:  
ВЗ - вогнутое зеркало; З - затвор;  $O_1, O_2$  - боковые окошки лазерной камеры, Р - разрядная плазма; Л - линза; М - монохроматор МФР-23.

отраженный от вогнутого зеркала ВЗ, находящегося на расстоянии его радиуса кривизны от центра разряда, играет роль зондирующего потока. Яркость его равна  $RK$ , где  $K$  - яркость разряда, измеренная при закрытом затворе З,  $R$  - эффективный коэффициент отражения зеркала, учитывающий также потери при двукратном прохождении окошка  $O_2$ . Коэффициент отражения  $R$  определялся экспериментально на основе измерений  $K^{\text{зерк}}$  и  $K$  для такой длины волны, где поглощением можно пренебречь. В таком случае  $R = K^{\text{зерк}}/K - 1$ , где  $K^{\text{зерк}}$  - яркость разряда, измеренная при открытом затворе З. Временные зависимости  $K^{\text{зерк}}$  и  $K$  регистрировались при помощи ФЭУ-87 и стробоскопического осциллографа С8-13 с временным разрешением хуже 1,5 нс. При расчете  $K^{\text{зерк}}/K$  не было учтено запаздывание сигнала, отраженного от ВЗ.

Временная зависимость  $K^{\text{зерк}}/K$  представлена на рис. 6б. Она характеризует ход изменения отношения населенностей

$N_k/N_i$ ; если  $K^{\text{серк}}/K < R+1$ , то  $N_k < N_i$ , т.е. преобладает поглощение, при  $K^{\text{серк}}/K > R+1$ ,  $N_k > N_i$  и преобладает индуцированное излучение. При сравнении рис. 6а и 6б видно, что на фронтах нарастания напряжения наблюдается инверсная населенность состояния 6р по отношению к состоянию 6s.

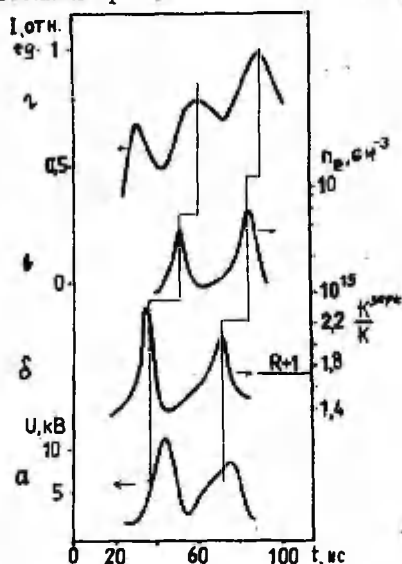


Рис. 6. Временные зависимости: а - напряжения на электродах; б - отношения яркостей  $K^{\text{серк}}/K$ ; в - концентрации электронов; г - интенсивности спонтанного излучения.

На основе зависимостей, приведенных на рис. 6, можно представить динамику образования  $\text{XeCl}^*$  следующим образом. При  $t = 30$  нс и 55 нс (рис. 6а) начинает возрастать напряжение на электродах. В результате столкновений с электронами атомы ксенона переходят на более высокие возбужденные уровни. Населенность уровня 6s по отношению к состоянию 7р уменьшается, так как энергия электронов недостаточна для заселения 6s из основного состояния ксенона. Вследствие этого наблюдается инверсия уровней 7р по отношению к 6s. Дальнейшее возрастание напряжения ведет к скачкообразному увеличению концентрации электронов (рис. 6в). Однако с возрастанием напряжения уменьшается эффективность диссоциативного прилипания [7], поэтому наблюдается уменьшение концентрации

$\text{XeCl}^*$  (рис. 6г). Увеличение концентрации  $\text{XeCl}^*$  начинается одновременно со спадом напряжения на электродах. При изменении емкости  $C_{06}$  в пределах 1,5–5 нФ не менялась также частота колебаний, но сохранились вышеописанные закономерности. Варьируя элементы внешней цепи, нам удалось подавить наблюдаемые колебания в концентрации  $\text{XeCl}^*$ , но каждый раз это сопровождалось уменьшением генерируемой энергии. На основании этого можно заключить, что существование колебаний в квазистационарном режиме способствует возникновению молекул  $\text{XeCl}^*$ .

### Литература

1. Thomas J. Pacale I. Stuart Mo Dermid, James B. Laudenslager. Ultranarrow linewidth, Magnetically switched, long pulse xenon chloride laser // Appl. Phys. Lett. - 1984. - Vol. 44. - P. 658-660.
2. Бычков Ю.И., Винник М.Л., Коваленко С.Е., Лосев В.Ф. Характеристики генерации  $\text{Xe-Cl}$  - лазера с рентгеновской предионизацией в квазистационарном режиме возбуждения // Квантовая электроника. - 1985. - Т. 12, № 9. - С. 2174-2176.
3. Лаан М.Р., Михкельсоо В.Т., Тийрик А.К. Развитие разряда в электроразрядном эксимерном лазере // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Оптика лазеров". - Л., 1983. - С. 43-44.
4. Hogan D.O., Kearsley A.J., Webb C.B., Bruzese R. Pulse length limitations in self-sustained discharge  $\text{XeCl}^*$  lasers // Excimer Laser Meet. USA. - Lake Tahoe; 1983. - P. 1-5.
5. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной плазмы. - М.: Наука, 1982. - 114 с.
6. Спектроскопия газоразрядной плазмы / Под ред. С.Э. Фриш. - Л.: Наука, 1970.
7. Багинский В.М., Головинский П.М., Щедрин А.И. Влияние концентрации галогеноносителя на устойчивость разряда и энергетические характеристики лазеров на смеси  $\text{Xe/Xe/Cl}$  // ЖТФ. - 1986. - Т.56, вып. 12. - С. 2344.

CHARACTERISTICS OF He-Xe-Cl LASER WITH  
PULSE DURATION OF 100 ns

T. Asu, M. Iaan, A. Tiirik

S u m m a r y

A He-Xe-Cl laser with output energy of 100 mJ per pulse and pulse duration of 100 ns has been developed. The discharge, having a volume of  $30 \times 22 \times 1 \text{ cm}^3$  is fed by a simple two-circuit system, in which the capacity of 40 nF charged up to 25 kV, is commutated by a thyatron. The intensity measurements of the spontaneous radiation of Xe,  $\text{Xe}^+$  and  $\text{XeCl}^*$  have been carried out. It is concluded, that the laser output intensity modulation, observed to be anti-correlated with the discharge voltage oscillations, is caused by the voltage-stimulated destruction of the balance between the ionization and recombination.

# МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОДНОГО КЛАССА ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Я.И. Сальм, А.М. Лутс

Ниже будет рассмотрен метод нахождения стационарных концентраций ионов в слабоионизированной низкотемпературной плазме (например, в атмосфере Земли), в которой происходят многочисленные ионно-молекулярные реакции в условиях постоянной ионизации. Процессы ионизации, превращения ионов в реакциях и рекомбинации описываются системой нелинейных дифференциальных уравнений, которую в векторной форме можно выразить:

$$\frac{dy}{dt} = (A-B)y + Q, \quad (1)$$

где  $y$  - вектор концентрации ионов,

$A$  - постоянная матрица, описывающая превращение ионов в реакциях,

$B$  - матрица, описывающая рекомбинацию ионов, она в общем случае зависит от времени,

$Q$  - вектор скоростей возникновения ионов [1, 2].

Элементами матрицы  $A$  являются произведения констант скоростей соответствующих реакций на концентрации соответствующих нейтральных веществ. Концентрации нейтральных веществ в рассматриваемом классе задач считаются постоянными.

Элементы матрицы  $B$  в нашем случае определены рекомбинацией ионами противоположной полярности. При этом нужно различать ионы двух видов: легкие ионы с концентрацией  $n$  и тяжелые ионы с концентрацией  $N$ . Элементы матрицы  $B$  можно выразить в виде:

$$b_{ij} = \delta_{ij} (\alpha n + \beta N), \quad (2)$$

где  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера,

$\alpha$  - коэффициент рекомбинации,

$\beta$  - коэффициент соединения легких аэроионов с тяжелыми.

В настоящей задаче считаем концентрации легких ионов обеих полярностей равными, поэтому

$$n = \sum y_i. \quad (3)$$

Ясно, что  $n$ , а также элементы  $b_{ij}$  в общем случае зависят от времени. Однако в стационарном случае  $n$  и  $b_{ij}$  асимптотически постоянные.

Решением системы (I) в общем случае являются временные ходы концентраций ионов  $y_i(t)$ . Эти ходы представляют самостоятельный интерес в интервале возраста ионов от 0,1 до 10 с. При таких возрастах рекомбинация еще не существенна и можно пользоваться упрощенной системой:

$$\frac{dy}{dt} = Ay. \quad (4)$$

Так сделано во многих работах, например [1].

Системы уравнений (I) и (4) в задачах химической кинетики почти всегда являются жесткими. Жесткость системы означает, что одни величины изменяются быстро, а другие — медленно. В терминах скоростей реакций: одни реакции проходят быстро, другие — медленно. Абсолютные значения элементов матрицы  $A$  сильно отличаются друг от друга. При этом медленно меняющиеся величины обычно нам более интересны. Для интегрирования уравнений до характерных времен медленноменяющихся величин многие распространенные методы малоэффективны. Например, метод Рунге-Кутты для решения системы (4) до возраста 10 с требует машинного времени сутками, т.к. из-за жесткости шаг интегрирования не может быть увеличен выше порядка  $10^{-6}$  с. Кроме того, интегрирование с таким малым шагом не представляет интереса. Итак, для решения задач атмосферной химии метод Рунге-Кутты малопригоден.

К специальным методам относится метод Гира, который способен быстро и обоснованно изменять шаг интегрирования. Переоценивать метод Гира все-таки нельзя. Например, при решении задач типа (4) нам никак не удалось пройти область возраста  $10^{-3}$  —  $10^{-1}$  с. До этой области быстроизменяющиеся величины уже дали свой вклад в эволюцию системы, а программа стремится увеличивать шаг интегрирования. Вследствие увеличения шага существенными станут потери точности при вычислениях, и программа кончает сбоем. Для надежной работы необхо-

димо запретить программе увеличивать шаг интегрирования, но вместе с тем теряются преимущества метода Гира.

Наиболее надежным и быстрым оказывается метод, основанный на пошаговом вычислении экспоненциальной матрицы [3, 4]. Исходным положением этого метода является обстоятельство, что решение системы (4) можно выразить в виде:

$$Y = Y_0 e^{At}, \quad (5)$$

где  $Y_0$  - вектор начальных концентраций,  
 $e^{At}$  - экспоненциальная матрица.

Вектор  $Y_0$  целесообразно выбрать параллельным вектору  $Q$ , т.е. концентрации первичных ионов пропорциональны скоростям их возникновения. На основании метода [3] разработан алгоритм [4], который нами использован при решении различных систем. Например, для решения системы (4) из 70 уравнений до возраста 600 с на ЭВМ ЕС-1060 с четырехкратной точностью представления чисел требуется менее 10 мин.

Для вычисления стационарных концентраций ионов в принципе можно исходить из формулы (I) и постараться решить соответствующие дифференциальные уравнения до стационарного возраста ионов. Однако, как отмечено выше, при решении жесткой системы обычными методами возникают затруднения уже при возрасте ионов около 0,1 с.

Другая возможность - принять в формуле (I) все производные равными нулю. В результате получаются нелинейные алгебраические уравнения:

$$Q = (B_{\text{стац}} - A) \cdot Y_{\text{стац}}. \quad (6)$$

Уравнение (6) можно решить с помощью какого-то общего метода, например, с помощью метода, описанного в работе [5]. К сожалению, при жестких задачах решение сходится медленно. Например, для решения простой задачи

$$\left. \begin{aligned} Y_1(Y_1 + Y_2 + Y_3) + 6,93 \cdot 10^4 Y_1 &= 68,5 + 6,93 \cdot 10^4 Y_2 \\ Y_2(Y_1 + Y_2 + Y_3) + (6,93 \cdot 10^4 + 1) Y_2 &= 6,93 \cdot 10^4 Y_1 \\ Y_3(Y_1 + Y_2 + Y_3) &= Y_2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

на ЭВМ ЕС-1060 с ошибкой менее 0,5% требуется более 40 секунд. Допустить большую ошибку нельзя, иначе решение может быть вообще не найдено. Сходимость решения существенным образом зависит от жесткости задачи. Например, на получение решения задачи

$$\left. \begin{aligned} y_1 (y_1 + y_2 + y_3) + y_1 &= 1 + y_2 \\ y_2 (y_1 + y_2 + y_3) + 2y_2 &= y_1 \\ y_3 (y_1 + y_2 + y_3) &= y_2 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

затрачивается не более 1 секунды.

Реальные задачи атмосферной химии имеют еще намного большую жесткость, чем приведенные здесь примеры, и применение этого метода для решения их еще менее эффективно.

В общем случае матрица  $B$  в формуле (1) - непостоянная. Но в стационарном случае  $n_{\text{стац}} = \text{const}$ , а  $n_{\text{стац}}$  можно найти из соотношения

$$q = \alpha n_{\text{стац}}^2 + \beta N n_{\text{стац}}, \quad (9)$$

где  $q = \sum q_i$  - суммарная скорость возникновения ионов.

Следовательно, и матрица  $B_{\text{стац}} = \text{const}$ . Итак, согласно формуле (6):

$$y_{\text{стац}} = (B_{\text{стац}} - A)^{-1} Q. \quad (10)$$

В принципе метод, основанный на формуле (10), простой, но обратную матрицу не всегда удается найти. При обращении плохо обусловленных матриц существенной станет потеря точности при вычислениях. Из-за потери точности малые по модулю элементы исходной матрицы, которые для стационарного состояния самые существенные, определяют вид обратной матрицы гораздо слабее, чем наибольшие по модулю элементы. В результате найденная обратная матрица не отвечает действительности, а метод для практических целей малоприменим.

Исходя из вышесказанного, мы решили для вычисления стационарных концентраций использовать найденные решением системы (4) временные ходы концентраций. Будем искать стационарные концентрации в виде:



$$y_{\text{стац}} = Q_0 \int_0^{\infty} \frac{y}{|y_0|} e^{-B_{\text{стац}} t} dt, \quad (\text{II})$$

где  $Q_0$  - матрица, определенная формулой

$$q_{0,j} = \delta_{ij} \cdot q;$$

$y$  - вектор концентраций ионов (временных ходов), определенный по системе (4);

$|y_0| = \sum y_{0,i}$  - норма вектора  $y_0$ .

Докажем равносильность формул (II) и (IO). С учетом выражения (5):

$$y_{\text{стац}} = Q_0 \int_0^{\infty} \left( \frac{y_0}{|y_0|} e^{At} \right) e^{-B_{\text{стац}} t} dt. \quad (\text{I2})$$

Используя ассоциативность произведения матриц и коммутативность матриц  $A$  и  $B_{\text{стац}}$  (вторая матрица - диагональная), можно формулу (I2) переписать в виде:

$$y_{\text{стац}} = \frac{Q_0}{|y_0|} \int_0^{\infty} y_0 e^{(A - B_{\text{стац}}) \cdot t} dt. \quad (\text{I3})$$

Приступим к вычислению последнего интеграла по формуле Ньютона-Лейбница. Поскольку матрица  $B_{\text{стац}}$  диагональна с положительными элементами ( $B_{ii} > 0$ ), а концентрации  $y = y_0 e^{At}$  согласно физическим соображениям ограничены, то по формуле (II) ясно, что подынтегральная функция экспоненциально стремится к нулю при стремлении  $t \rightarrow \infty$ . То же самое можно утверждать по отношению к первообразной

$$y_0 (A - B_{\text{стац}})^{-1} \cdot e^{(A - B_{\text{стац}}) \cdot t},$$

которую нетрудно выписать на основании формулы (I3). Результатом интегрирования будет:

$$y_{\text{стац}} = \frac{Q_0}{|y_0|} y_0 (B_{\text{стац}} - A)^{-1}. \quad (\text{I4})$$

Так как вектор начальных концентраций  $y_0$  выбран параллель-

ным вектору возникновения ионов  $Q$ , а на диагонали матрицы  $Q_0$  стоят суммарные скорости возникновения ионов, то

$$\frac{Q_0}{|Y_0|} Y_0 = Q, \quad (15)$$

можно утверждать, что формулы (II) и (IO) равносильны. Матрицу  $B_{\text{стат}}$  в формуле (II) следует определить согласно формулам (2 и 9), т.е.

$$b_{\text{стат},ij} = \delta_{ij} (\beta N + \alpha n_{\text{стат}}) = \delta_{ij} \cdot b_{\text{стат}}, \quad (16)$$

$$\text{где } b_{\text{стат}} = \frac{1}{2} \left[ \beta N + \sqrt{(\beta N)^2 + 4\alpha q} \right].$$

Расчеты по формуле (II) организованы следующим образом. Сначала, согласно формуле (5), вычисляются временные ходы концентраций в виде некой таблицы  $(t_i; y_{j,i})$ . Затем для приближенного вычисления интеграла (II) используется метод трапеций в виде следующей формулы:

$$Y_{\text{стат},j} = \frac{q}{|Y_0|} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{t_{i+1} - t_i}{2} \left[ y_{j,i} e^{-b_{\text{стат}} t_i} + y_{j,i+1} e^{-b_{\text{стат}} t_{i+1}} \right], \quad (17)$$

где  $j = 1, \dots, N$  ( $N$  = число концентраций),  
 $n$  = число точек, в которых согласно формуле (5) вычислены концентрации.

Расчеты по формулам (II, 17) показали, что для целей атмосферной химии предложенный нами метод наиболее пригоден. Для вычисления на ЭВМ стационарных концентраций системы из 70 ионов понадобилось лишь 5 секунд. Точность решения определяется начальными данными, т.е. шагом вычисления временных ходов концентраций ионов, или значением переменной  $n$  в формуле (17). Вероятную погрешность можно оценить по величине суммарной концентрации  $n_{\text{стат}}$ . Значение  $n_{\text{стат}}$ , вычисленное по формуле (9), должно совпадать со значением, полученным согласно расчетам  $n'_{\text{стат}} = \sum y_{j,\text{стат}}$ . Если  $n'_{\text{стат}} \neq n_{\text{стат}}$  необходимо в расчетах по формуле (5) требовать меньшего шага интегрирования. В наших расчетах шаг интегрирования ограничен условием

$$\frac{|y_{j,i+1} - y_{j,i}|}{y_{j,i+1} + y_{j,i}} < \varepsilon \quad \forall j = 1, \dots, N,$$

где значение величины  $\epsilon$  ориентировочно 0,1.

#### Литература

1. Huertee M.L., Fontan J. Evolution times of tropospheric positive ions // *Atm. Env.* - 1975. - Vol. 9. - P. 1018-1026.
2. Kawamoto H., Ogawa T. A steady state model of negative ions in the lower stratosphere // *Planet. Space Sci.* - 1984. - Vol. 32, № 10. - P. 1223-1233.
3. Ракитский Д.В., Устинов С.М., Черноруцкий И.Г. Численные методы решения жестких систем. - М.: Наука, 1979. - 208 с.
4. Ракитский Д.В., Устинов С.М., Сениченков Д.В., Воскобойников С.П. Алгоритмы и программы интегрирования дифференциальных уравнений: Учеб. пособие. - Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984. - 88 с.
5. Силд В.А., Пальм В.А. Реализация универсального алгоритма решения прямых задач для гомогенных равновесно-кинетических систем // *Реакционная способность органических соединений.* - Тарту, 1986. - Том XXIII. - Вып. 4 (84). - С. 483-507.

METHOD OF THE CALCULATION OF STEADY-STATE CONCENTRATIONS  
FOR A CLASS OF PROBLEMS IN CHEMICAL KINETICS

J. Salm, A. Lute

S u m m a r y

The problems of chemical kinetics often consist of great numbers of equations, the coefficients of which have greatly differing orders of magnitude. Particularly we have in mind such systems of ion-molecular reactions which consist of tens or even hundreds equations. As a rule, the solution of such systems by familiar methods is difficult or impossible. It turned out to be suitable to solve these problems in two stages. On the first stage one solves the simplified linear equation (4) by means of the exponential matrix expression (5). Then the vector of concentrations  $Y$  is integrated according to Equation (11) to obtain the stationary values of concentrations.

## КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЛЕГКИХ АЭРОИОНОВ В ТРОПОСФЕРЕ

А.М. Лутс, Я.И. Сальм

Процессы образования положительных легких аэроионов в естественных условиях тропосферы недостаточно выяснены. Экспериментальные работы определения масс-спектров легких аэроионов в тропосфере появились недавно [1]. Такие работы выявляют только состав, но не процесс образования ионов.

Имеется ряд работ по изучению химической кинетики ионно-молекулярных реакций. Так, изучены основные схемы химической кинетики положительных ионов до возраста  $10^{-3}$  с. Найдено, что из первичных ионов ( $N_2^+$  и  $O_2^+$ ) за время менее  $10^{-3}$  с образуются ионы  $H_3O^+(H_2O)_k$ , где  $k = 1, 2, 3 \dots$ . В так называемой простой атмосфере ( $N_2, O_2, H_2O, Ar, NO$ ) ионы  $H_3O^+(H_2O)_k$  являются и конечными [2]. Правдоподобность этих основных схем подтверждена многочисленными опытами [2-4]. Под вопросом остается, в каких пропорциях находятся концентрации в разной степени гидратизованных ионов. Например, в работе [2] главными являются ионы  $H_3O^+(H_2O)_7$ , однако, модель этой работы не содержит ионов с большим числом молекул воды. Отметим, что скорости реакций типа  $H_3O^+(H_2O)_i \rightarrow H_3O^+(H_2O)_j$ , если  $i, j \geq 5$ , плохо известны.

С точки зрения состава ионов естественной тропосферы существенными являются ионы с возрастом до сотен секунд. Пути образования ионов с возрастом более 1 с недостаточно изучены. В состав ионов такого возраста могут входить некоторые нейтральные газы атмосферы, в связи с чем предложена структура ионов с общей формулой  $XH^+(Y) \cdot (H_2O)_k$ , где  $X$  и  $Y$  - некоторые примеси в воздухе. Например, могут образоваться ионы  $H_3O^+(H_2O)_n(C_6H_5NO_2)$  [4, 5]. Для стратосферы предложена модель, согласно которой одними из главных являются ионы  $H_3O^+(H_2O)_i(CN)_j$  [6]. Скорости реакций, приводящих к образованию таких ионов, к сожалению, не известны. Известна модель, по которой из ионов  $H_3O^+(H_2O)_i$  образуются ионы  $NH_4^+ \cdot NH_3$  [7]. На наш взгляд, более вероятными конечными ионами являются  $NH_4^+ \cdot (H_2O)_k$  или  $NH_4^+ \cdot (H_2O)_i \cdot X$ , где  $X$  до сих пор не известен [1].

Дополнительным источником информации о составе ионов являются данные о спектрах подвижности. Для перехода от подвижностей к массам ионов наилучшим способом представляется использование эмпирической зависимости, приведенной в работе [8]. Нужно подчеркнуть приближенный характер этой зависимости. При возрасте 0,05 с обнаружены положительные ионы с подвижностями 1,3 и 2  $\text{см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$  (массы приблизительно 195 и 65 а.е.м.) [9]. При возрастах 1 с и 2,5 с главные ионы имеют подвижность 1,2  $\text{см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$  (масса около 237) [9, 10]. Средняя приведенная подвижность естественных положительных ионов составляет 1,31  $\text{см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$  (масса 192) [11].

За массой 65, вероятно, — равновесная цепь  $\text{NH}_4^+ (\text{H}_2\text{O})_k$  или  $\text{NH}_4^+ (\text{H}_2\text{O})_k \cdot \text{X}$ . Главными должны быть ионы, у которых  $k < 3$ . Какие ионы за остальными массами, пока не ясно. Весьма вероятно, что существенными могут быть кластерные ионы с участием пиридиновых оснований [1, 12]. К сожалению, не известны данные ионно-молекулярных реакций с участием последних веществ.

Цель настоящей работы — составить более полную схему химической кинетики положительных аэроионов, чем уже известные, найти стационарное распределение аэроионов и рассмотреть влияние варьирования концентраций многих составляющих атмосферы. Были использованы все причастные данные из литературы [2, 13, 14]. В общем, нами учтено более 1200 реакций, более 250 ионов и более 120 нейтральных веществ, из которых в конкретных задачах каждый раз с помощью ЭВМ автоматически выбирались более существенные. Более существенными оказались в среднем 65 ионов, 30 нейтральных веществ и 240 реакций.

Временные ходы концентраций были вычислены с помощью экспоненциальной матрицы, стационарное распределение — с помощью интегрирования [15]. Временные ходы вычислены до возраста ионов около 600 с, но следует иметь в виду, что при этих расчетах рекомбинация не учитывается, а временные ходы могут соответствовать действительности только до возраста около 60 с. Однако это несоответствие не мешает использовать их при вычислении стационарного распределения [15].

Отдельной проблемой в составлении модели является задание концентраций нейтральных газов, концентрации которых не всегда хорошо известны. Мы считаем наиболее вероятными концентрации, приведенные в таблице I.

Наиболее существенная часть схемы химической кинетики положительных ионов приведена на рис. I. Главные пути преоб-

Таблица I

Концентрации нейтральных газов при нормальных условиях

| Вещество                      | Концентрация, см     | Вещество                                        | Концентрация, см    | Вещество                           | Концентрация, см    |
|-------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|
| H <sub>2</sub> O              | $2,7 \cdot 10^{17}$  | HCHO                                            | $5,4 \cdot 10^{12}$ | N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | $5 \cdot 10^6$      |
| H <sub>2</sub>                | $1,3 \cdot 10^{13}$  | CH <sub>3</sub> CHO                             | $8,1 \cdot 10^{11}$ | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>    | $5,5 \cdot 10^{12}$ |
| CH <sub>4</sub>               | $4 \cdot 10^{13}$    | CH <sub>3</sub> OH                              | $5,5 \cdot 10^{12}$ | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>    | $4,4 \cdot 10^{10}$ |
| N <sub>2</sub> O              | $1 \cdot 10^{13}$    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                | $5,5 \cdot 10^{12}$ | HCN                                | $4,3 \cdot 10^8$    |
| CO                            | $2,2 \cdot 10^{12}$  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO              | $4,4 \cdot 10^{10}$ | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH | $4,4 \cdot 10^{10}$ |
| O <sub>3</sub>                | $8 \cdot 10^{11}$    | CH <sub>3</sub> COOH                            | $4,4 \cdot 10^{10}$ | C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>      | $4,4 \cdot 10^{10}$ |
| NH <sub>3</sub>               | $4 \cdot 10^{11}$    | CH <sub>3</sub> COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | $4,4 \cdot 10^{10}$ | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N    | $5,4 \cdot 10^9$    |
| NO <sub>2</sub>               | $2,7 \cdot 10^{10}$  |                                                 |                     |                                    |                     |
| NO                            | $1,3 \cdot 10^9$     |                                                 |                     |                                    |                     |
|                               |                      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                   | $8 \cdot 10^{10}$   | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl   | $3,3 \cdot 10^9$    |
|                               |                      |                                                 |                     | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F    | $3,3 \cdot 10^9$    |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | $1,05 \cdot 10^{12}$ | H <sub>2</sub> S                                | $1,6 \cdot 10^{11}$ | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>     | $3,3 \cdot 10^9$    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | $1,6 \cdot 10^{12}$  | CO <sub>2</sub>                                 | $1,3 \cdot 10^{10}$ | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>    | $3,3 \cdot 10^9$    |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | $1,3 \cdot 10^{12}$  | SF <sub>6</sub>                                 | $1,9 \cdot 10^7$    | C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub>     | $3,3 \cdot 10^9$    |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | $5,4 \cdot 10^{11}$  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S               | $4,4 \cdot 10^{10}$ | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl   | $1,1 \cdot 10^8$    |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | $3 \cdot 10^{12}$    | CH <sub>3</sub> SH                              | $4,4 \cdot 10^{10}$ | C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>      | $3,3 \cdot 10^9$    |

разований на схеме обозначены непрерывными линиями, штриховыми показаны менее существенные (при нормальных условиях) пути. В скобках даны такие ионы, которых при нормальных условиях образуется меньше главных (напр., ионов  $\text{CH}_3^+$  меньше, чем ионов  $\text{N}_4^+$ ). Путь может означать и прямое, и через несколько промежуточных этапов происходящее превращение. В последнем случае промежуточные ионы не указаны. Формулы, окруженные рамками, соответствуют конечным, неокруженные — промежуточным ионам.

В таблице 2 приведены некоторые численные данные о концентрациях ионов при отдельных возрастах. Стационарные концентрации вычислены согласно формулам (II, I6) в работе [15], где принято  $\beta = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}/\text{см}^{-3}$ ,  $N = 3,3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$ ,  $q = 14 \text{ с}^{-1}/\text{см}^{-3}$ ,  $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}/\text{см}^{-3}$ .

Нами также было исследовано влияние изменения концентраций некоторых примесей на химическую кинетику положительных ионов. Были выявлены следующие свойства рассматриваемой модели.

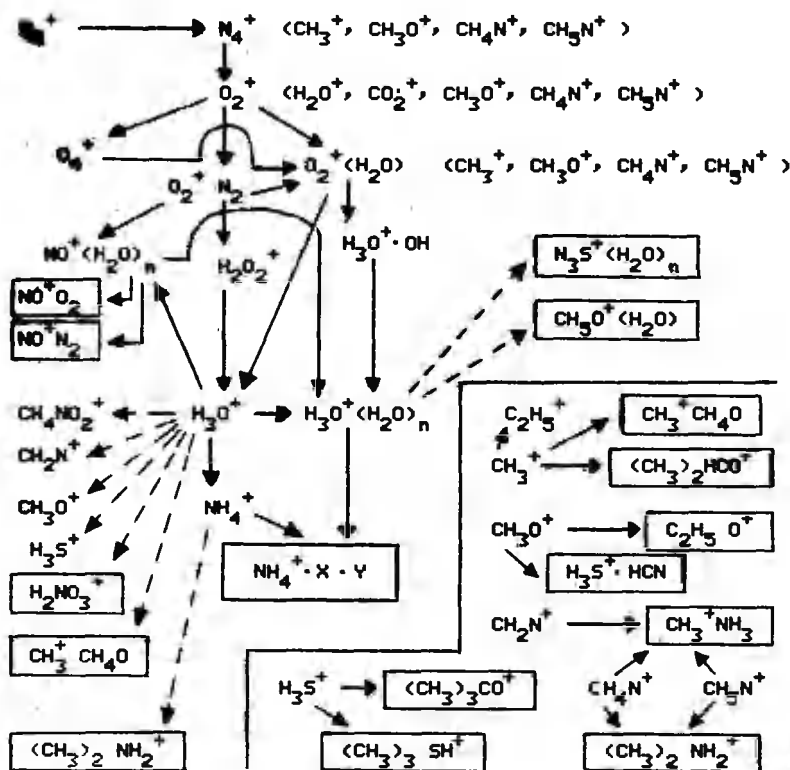


Рис. I. Главная часть схемы химической кинетики положительных аэроионов.

1. Модель является весьма чувствительной относительно концентрации  $NH_3$ . При повышенной концентрации  $NH_3$  существенно повышается скорость образования конечных ионов  $NH_4^+ \cdot X \cdot Y$ , а среди ионов будет больше ионов с  $X = NH_3$ . При концентрации  $NH_3$   $4 \cdot 10^{12}$  см $^{-3}$  в возрасте I с имеется 82% ионов  $H_3O^+ (H_2O)_k$  и 15% ионов  $NH_4^+ \cdot X \cdot Y$ , при концентрации  $NH_3$   $16 \cdot 10^{12}$  см $^{-3}$  соответствующие доли 54% и 44%. Среди ионов  $NH_4^+ \cdot X \cdot Y$  увеличивается доля ионов  $NH_4^+ \cdot NH_3 \cdot H_2O$  и  $NH_4^+ \cdot NH_3$ .

2. Влияние веществ  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3NH_2$  и  $CH_3NO_2$  гораздо слабее.



Таблица 2

Количество ионов в процентах при нормальных условиях

| Ионы \ Состояние                                           | Возраст ионов (с) |     |     |     | Стационарное |
|------------------------------------------------------------|-------------------|-----|-----|-----|--------------|
|                                                            | I                 | 4   | 15  | 60  |              |
| $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$               | 72                | 69  | 58  | 26  | 54           |
| $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_5$               | 22                | 22  | 19  | 9   | 17           |
| $\text{NH}_4^+$                                            | I                 | I   | I   | I   | I            |
| $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_3$                      | 0,5               | I   | 4   | 12  | 5            |
| $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})$                        | I                 | 3   | 8,5 | 25  | II           |
| $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | I                 | 3   | 8,5 | 25  | II           |
| $\text{NO}^+ \cdot \text{N}_2$                             | 0,5               | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,2          |
| $\text{NO}^+ \cdot \text{O}_2$                             | 0,5               | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,2          |

При повышенной концентрации  $\text{CH}_3\text{OH}$  будут образовываться ионы  $\text{CH}_3^+ \cdot \text{CH}_4\text{O}$  и в меньшей мере ионы  $\text{CH}_5\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ . Возникают они как через ионы  $\text{CH}_3^+$ , так и через ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Их образование завершается уже в возрасте меньше  $10^{-6}$  с. Для того, чтобы доля ионов  $\text{CH}_3^+ \cdot \text{CH}_4\text{O}$  превысила 2%, необходимо увеличить концентрацию  $\text{CH}_3\text{OH}$  до  $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

При повышенной концентрации  $\text{CH}_4$  образуется некоторое количество ионов  $\text{CH}_3^+ \cdot \text{CH}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  и  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ . Образование ионов  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  и  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  происходит через ионы  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  и завершается в возрасте меньше  $10^{-4}$  с, а ионов  $\text{CH}_3^+ \cdot \text{CH}_4\text{O}$  идет через ионы  $\text{CH}_4^+ \cdot \text{NO}_2$  и завершается в возрасте примерно I с. Даже если концентрацию  $\text{CH}_4$  увеличить до  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , доли всех этих ионов останутся меньше 1%.

При повышенной концентрации  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  будут возникать ионы  $\text{CH}_3^+ \cdot \text{NH}_3$ . Они образуются, главным образом, через цепочку  $\text{N}_4^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{N}^+ \rightarrow \text{CH}_3^+ \cdot \text{NH}_3$ , и их образование завершается в возрасте меньше  $10^{-6}$  с. При повышении концентрации  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  до  $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  доля ионов  $\text{CH}_3^+ \cdot \text{NH}_3$  останется около 2%.

При повышенной концентрации  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  на некоторое время появится небольшое количество ионов  $\text{CH}_4^+ \cdot \text{NO}_2$ , которые в дальнейшем преобразуются в другие ионы. Ионы  $\text{CH}_4^+ \cdot \text{NO}_2$  будут образовываться из ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и их концентрация достигает своего максимума к возрасту примерно  $10^{-8}$  с и останется на этом уровне до возраста примерно 100 с. Доля ионов  $\text{CH}_4^+ \cdot \text{NO}_2$  даже при  $[\text{CH}_3\text{NO}_2] = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  не превышает 0,1%.

3. В очень больших концентрациях на химическую кинетику

влиют и  $\text{COS}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . При их концентрации  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  будут образовываться ионы  $\text{H}_3\text{S}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ , доля которых к возрасту 60 с достигает 0,4%.

4. Концентрации веществ  $\text{SO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{C}_2\text{HF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$  никакого заметного влияния не оказывают. Увеличение концентраций всех этих веществ минимум в  $10^3$  раз заметно не повлияло на кинетику ионов. Полученные результаты в некоторых аспектах сходятся, а в некоторых не сходятся с результатами измерений.

В заключение сформулируем следующие выводы.

1. Одними из главных положительных ионов в естественной тропосфере должны быть ионы  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{X} \cdot \text{Y}$  [1]. Действительно, по нашим расчетам, примерно 25% всех положительных ионов являются ионами типа  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{X} \cdot \text{Y}$ . Кроме них в тропосфере должны существовать ионы, связанные с пиридиновыми основаниями [1, 12]. Однако до сих пор отсутствуют данные, необходимые для включения таких ионов в модель.

Большое количество ионов  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$  в значительном возрасте (согласно модели), вероятно, не соответствует реальному состоянию. Причиной тому, скорее всего, является отсутствие данных по образованию других кластеров, кроме  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{X} \cdot \text{Y}$ .

2. Наши расчеты показали, что кинетика положительных ионов в общем мало чувствительна к концентрациям микропримесей.

3. Согласно результатам расчетов, химическая кинетика положительных ионов должна обладать заметной чувствительностью относительно концентрации  $\text{NH}_3$ . На опытах такого эффекта не обнаружилось. Возможно, что на опытах естественная концентрация  $\text{NH}_3$  уже приводит к насыщению, а увеличение концентрации  $\text{NH}_3$  больше не оказывает влияния. Требуются эксперименты, при которых использовался бы очищенный от  $\text{NH}_3$  воздух.

4. Известно, что концентрации примесей  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  не влияют на состав положительных ионов [5]. Это подтвердилось в расчетах.

5. Примеси  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  должны вызвать образование новых ионов [6, 9]. Мы в расчетах такого сильно-

го эффекта не обнаруживали. Причиной является обстоятельство, что нам не известны пути образования ионов, приведенных в работах [6, 9].

#### Литература

- I. Eisele F.L. Identification of tropospheric ions // J. Geoph. Res. - 1986. - Vol. 91, N 7. - P. 7897-7906.
2. Huertae M.L., Ponten J. Evolution times of tropospheric positive ions // Atm. Env. - 1975. - Vol. 9. - P. 1018-1026.
3. Mohnen V.A. Formation, nature and mobility of ions of atmospheric importance // Electrical Processes in Atmospheres: Proc. 5th Int. Conf. Garmisch-Partenkirchen, 1974. - Darmstadt, 1977. - P. 1-16.
4. Huertae M.L., Ponten J. Formation of stable positive and negative small ions of tropospheric interest // Atm. Env. - 1982. - Vol. 16, N 10. - P. 2521-2527.
5. Huertae M.L., Ponten J. Evolution of tropospheric ions // Electrical Processes in Atmospheres: Proc. 5th Int. Conf. Garmisch-Partenkirchen, 1974. - Darmstadt, 1977. - P. 45-51.
6. Kawamoto H., Ogawa T. Stratospheric ions: Recent progress of researches in Japanese // Tenki. - 1984. - Vol. 31, N 12. - P. 713-726.
7. Лившиц А.И., Портнов Ф.Г., Шмидт А.Б. Влияние влажности на химический состав ионов в воздухе // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. - 1984. - № 2. - С. 192-196.
8. Kilpatrick W.D. An experimental mass-mobility relation for ions in air at atmospheric pressure // Proc. Annu. 19th. Conf. Mass Spectrosc. - 1971. - P. 320-325.
9. Huertas M.L., Marty A.M., Fontan J., Alet J., Duffa G. Measurement of mobility and mass of atmospheric ions // Aerosol Science. - 1971. - Vol. 2. - P. 145-150.
10. Таммет Х.Ф. Зависимость спектра подвижностей легких аэроионов от микропримесей воздуха // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1975. - Вып. 345. - С. 3-15.
11. Таммет Х.Ф., Ихер Х.Р., Сальм Я.Й. Спектр атмосферных ионов в диапазоне подвижности  $0,32-3,2 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 755. - С. 29-44.

12. Парс Т.М., Салым Я.Й. Воздействие пиридина и некоторых его гомологов на спектр подвижности положительных легких аэроионов // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988 (в печати).
13. Albritton D.L. Ion-neutral reaction rate constants measured in flow reactors through 1977 // Atomic Data and Nuclear Data Tables. - 1978. - Vol. 22, N 1. - P. 1-101.
14. Вирин Л.И., Джагацпаян Р.В., Карачевцев Г.В., Портнов В.К., Тальрозе В.Л. Ионно-молекулярные реакции в газах. - М.: Наука, 1979. - 548 с.
15. Салым Я.Й., Лутс А.М. Метод вычисления стационарных концентраций одного класса задач химической кинетики. См. наст. сб., с. 52-59.

# THE KINETICS OF THE EVOLUTION OF POSITIVE SMALL AIR IONS IN THE TROPOSPHERE

A. Luts, J. Salm

## S u m m a r y

A model of the evolution of small positive tropospheric ions including over 1200 ion-molecular reactions, 250 ions and 120 neutral gaseous constituents is compiled. The dependence of the evolution on the concentrations of many neutral gases has been studied.

In any particular case the set of the most essential reactions has been automatically composed. The evolution curves up to the age of 600 s have been calculated by means of the method of exponential matrix. The stationary concentrations have been calculated by integration of the evolution curves.

The results show that under the normal concentrations of neutral gases in the stationary case the ions  $H_3O^+(H_2O)_k$ ,  $k = 5;6$  are predominant and the ions having  $NH_4^+$  cores are of 27% in fractional abundance. By increasing the concentration of  $NH_3$  40 times, the fractional abundance of the last mentioned ions increases up to 91%. The neutral gaseous constituents  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $CH_3NO_2$ ,  $COS$  and  $H_2S$  have far smaller influence on the chemical kinetics, and the other 26 neutral substances have not any appreciable effect.

Data for ion-molecular reactions with pyridine bases would be of great importance for improvement of the model.

## О ПРИРОДЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЛЕГКИХ АЭРОИОНОВ ОДНОСЕКУНДНОГО ВОЗРАСТА

Т.М. Парте

### Введение

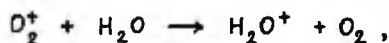
Изучение природы и процессов образования аэроионов в тропосфере является предметом исследований многих авторов (см., например, [1-4]). Вопросы состава и путей образования аэроионов до конца не выяснены.

Аэроион — это ион кластерного типа. Его характеризуют масса, состав, структура, заряд, подвижность, возраст и т.д. В аэроэлектрической лаборатории ТГУ разработана методика измерения спектров подвижности легких аэроионов односекундного возраста [5, 6]. В рамках настоящей работы, как и в работе [7], рассматриваются спектры подвижности легких положительных аэроионов в стационарных условиях в помещении лаборатории. Известно, что состав положительных аэроионов может зависеть от многих микропримесей воздуха [1-4, 8-10]. Цель работы: 1) выяснить некоторые физико-химические характеристики примесей, которые играют существенную роль при влиянии на подвижность и тем самым на состав аэроионов и 2) сделать предположения о природе положительных легких аэроионов односекундного возраста по спектрам подвижностей аэроионов.

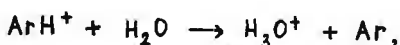
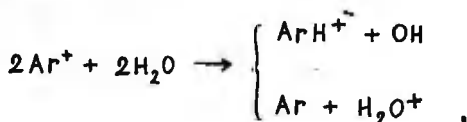
### Эволюция положительных аэроионов в тропосфере

Предполагается, что в приземном воздухе существуют положительные аэроионы  $H_3O^+(H_2O)_n$ ,  $NH_4^+(H_2O)_n$ ,  $NH_4^+(NH_3)_m(H_2O)_n$ ,  $CH_3^+(H_2O)_n$ ,  $CH_3^+Y_m(H_2O)_n$  и т.д. (X и Y — молекулы органических веществ) [1-4]. Доминирующими из них считают ионы  $NH_4^+(H_2O)_n$ , а из ионов односекундного возраста — также  $H_3O^+(H_2O)_n$ .

Образование кластеров типа  $H_3O^+(H_2O)_n$  можно рассматривать как реакции первичных ионов с водой, например,

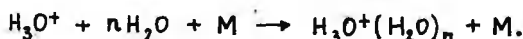


или



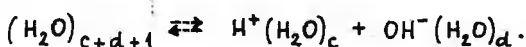
и т.д.

Ионы гидроксония ( $H_3O^+$ ) легко гидратируются:



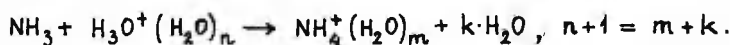
$H_3O^+(H_2O)_3$  - очень стабильный кластер [II]. Его полностью заполненная гидратная оболочка содержит 6 молекул воды (водородная связь шести атомов водорода стабильного кластера).  $H_3O^+(H_2O)_3(H_2O)_6$  должен быть также стабильным кластером [8]. Следующая полностью заполненная оболочка содержит уже 12 молекул воды -  $H_3O^+(H_2O)_3(H_2O)_6(H_2O)_{12}$ . Масса таких стабильных кластеров растет ( $73 \rightarrow 181 \rightarrow 397$  а.е.м.).

Влажный воздух содержит также нейтральные кластеры, которые диссоциируют в виде заряженных форм:



Над поверхностью воды может существовать  $10^5$ - $10^6$  см<sup>-3</sup> таких гидратированных ионов со временем жизни  $10^{-6}$  с [12].

Приземный слой тропосферы в сельскохозяйственной местности содержит до 20 млрд<sup>-1</sup> аммиака  $NH_3$  [9]. Аммиак характеризуется большим сродством к протону, чем вода (табл. I), и аэроионы типа  $NH_4^+(H_2O)_n$  могут превалировать над  $H_3O^+(H_2O)_n$ :

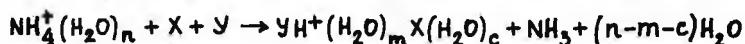
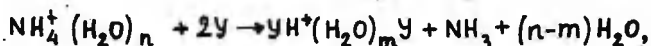
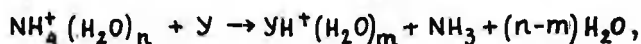
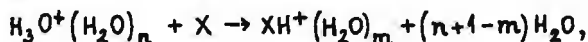


Четыре атома водорода иона  $NH_4^+$  образуют водородную связь с 4 молекулами воды. Возникает стабильный кластер  $NH_4^+(H_2O)_4$ , полностью заполненная гидратная оболочка кото-

рого содержит уже 8 молекул  $H_2O$ , а следующая 16 молекул  $-NH_4^+(H_2O)_4(H_2O)_8(H_2O)_{16}$ . Масса аэроиона растёт ( $90 \rightarrow 234 \rightarrow 522$ ).

В приземном воздухе существует ряд органических примесей, которые могут влиять на состав положительных аэроионов [1-4, 8]. Пиридин и его гомологи идентифицированы в составе положительных аэроионов [3].

Органические соединения, содержащие группы со свободными парами электронов ( $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NH_2$ ,  $-OR$ ,  $-CN$ ,  $>C=O$ ), ведут себя как сильные Льюисовские основания. Такие соединения как правило имеют большее сродство к протону, чем вода, реже - чем аммиак (табл. I). Наличие их в воздухе ведет к реакциям переноса протона [8]:



и т.д., где  $X$  и  $Y$  - молекулы органических соединений. Таким образом, часть кластеров типа  $H_3O^+(H_2O)_n$  и  $NH_4^+(H_2O)_n$  гибнет.

#### Подвижность положительных легких аэроионов односекундного возраста

Известным методом прямого исследования натуральных аэроионов является спектрометрия подвижности. Подвижность аэроиона, несущего, как правило, единичный заряд, зависит главным образом от массы иона, его эффективных размеров и других физико-химических характеристик иона.

Примеры спектров подвижности легких положительных аэроионов в безлюдном помещении лаборатории приведены на рисунках 1-3. Концентрации примесей оценивались по площади  $S$  испарения воздействующего жидкого вещества ( $0,2 < S < 2,0 \text{ см}^2$ ) при комнатной температуре и составляли  $< 10 \text{ млрд}^{-1}$ .

Фоновый спектр зависит от влажности воздуха, с повышением концентрации  $H_2O$  спектр сдвигается в сторону больших подвижностей (рис. 1). Аналогично влияет аммиак.

Многие органические вещества заметно изменяют спектр подвижности легких положительных аэроионов (рис. 2-3). Наблюдаются максимумы подвижности при значениях  $\sim 0,9$ ,  $\sim 1,0$ ,



Таблица I  
Физико-химические характеристики некоторых исследованных соединений [I, B, 12-16]

| №<br>п/п | Соединение        | Формула                                         | Молек.<br>масса,<br>а.е.м. | Температ.<br>кипения,<br>°C | Дипольный<br>момент,<br>Д | Сродство<br>к протону,<br>ккал/моль | Растворимость<br>в воде,<br>г/100 мл H <sub>2</sub> O |
|----------|-------------------|-------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1.       | Бензол            | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                   | 78                         | 80                          | 0                         | 183                                 | 0,082                                                 |
| 2.       | Толуол            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>   | 92                         | 110                         | 0,4                       |                                     | 0,057                                                 |
| 3.       | Фенол             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH                | 94                         | 182                         | 1,5                       |                                     | 6,7<br>(100°C)                                        |
| 4.       | Бензонитрил       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN                | 103                        | 190                         | 4,0                       |                                     |                                                       |
| 5.       | Нитробензол       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>   | 123                        | 210                         | 3,9                       |                                     | 0,19                                                  |
| 6.       | Бензальдегид      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO               | 106                        | 179                         | 2,8                       | 200                                 | 0,33                                                  |
| 7.       | Ацетон            | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO              | 58                         | 56                          | 2,9                       | 196                                 | ∞                                                     |
| 8.       | Диметилсульфоксид | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO              | 78                         | 100 разл.                   | 3,9                       | 211                                 | р                                                     |
| 9.       | Метилэтилкетон    | CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 72                         | 79                          | 3,3                       | 199                                 | 29,2                                                  |
| 10.      | Молочная к-та     | CH <sub>3</sub> COOH                            | 90                         | 122                         |                           |                                     | л.р.                                                  |
| 11.      | Формамид          | NH <sub>2</sub> CHO                             | 45                         | 210                         | 3,4                       | 204                                 | ∞                                                     |
| 12.      | Ацетамид          | NH <sub>2</sub> COCN <sub>3</sub>               | 59                         | 222                         |                           | 198                                 | 17,5                                                  |
| 13.      | Диметил-формамид  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO            | 73                         | 153                         | 3,8                       | 205                                 | р                                                     |
| 14.      | Ацетонитрил       | CH <sub>3</sub> CN                              | 41                         | 81,6                        | 3,5                       | 181                                 | ∞                                                     |
| 15.      | Аммиак            | NH <sub>3</sub>                                 | 17                         | -33                         | 1,4                       | 204                                 | р                                                     |
| 16.      | Вода              | H <sub>2</sub> O                                | 18                         | 100                         | 1,8                       | 166                                 |                                                       |

$\sim 1,2$ ,  $\sim 1,3$ ,  $\sim 1,4$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Появление тех или иных пиков в спектрах связано с конкретными примесями, а сами пики повторяются. Последнее обстоятельство позволило нам предположить, что фоновый спектр положительных легких аэроионов может быть обусловлен кластерами типа  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$  и  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  с разным значением  $n$ .

Односекундные легкие положительные аэроионы фонового состава характеризуются средней подвижностью  $1,0-1,2$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

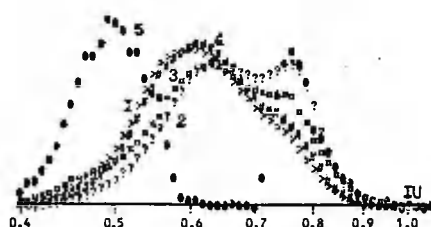
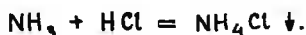


Рис. 1. Спектры подвижности положительных легких аэроионов. 1-4 фон (2, 3 - повышенная влажность воздуха), 5 - влияние  $\text{HCl}$ . 1 IU  $\sim 1,8$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Для оценки масс аэроионов используется приведенная в работе [13] приближенная кривая зависимости массы от подвижности. Подвижность  $\sim 1,0$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  соответствует массе иона  $\sim 400$  а.е.м., которым может быть стабильный кластер  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}$ ,  $m = 397$  а.е.м. Подвижность  $\sim 1,2$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  соответствует массе  $\sim 230$  а.е.м. Стабильный кластер  $\text{NH}_4^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_8$ ,  $m = 234$  а.е.м., может быть таковым. Эксперимент с хлористым водородом подтверждает последнее предположение (рис. 1, кривая 5). В интервале подвижности  $0,6-0,7$  IU наблюдается провал, который логично связан с реакцией аммиака и  $\text{HCl}$ :



Кластеры, в состав которых входит  $\text{NH}_3$ , гибнут.

Максимум подвижности  $1,3$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  ( $\sim 0,75$  IU) соответствует массе  $\sim 190$  а.е.м..  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $m = 181$  а.е.м. является таким.

Стабильным кластерам  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  соответствуют подвижности  $\sim 1,7$  и  $\sim 1,8$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Наблюдаемый в природном воздухе пик спектра подвижности положительных аэроионов  $\sim 1,7$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [6] может быть связан с очень стабильным кластером  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4$ .

## Влияние органических молекул на спектр подвижностей односекундных положительных легких аэроионов

Из приведенных в таблице I органических соединений первые пять (бензол, толуол, фенол, бензонитрил, нитробензол) практически не влияют на спектр. Их отличает, главным образом, отсутствие группы со свободной парой электронов и/или малая растворимость в воде.

Из кислородсодержащих соединений только диметилсульфоксид  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  значительно влияет на спектр (рис. 2). Появляется пик  $\sim 1,4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}) \approx 0,8 \text{ IU}$ , который соответствует массе иона  $\sim 130 \text{ а.е.м.}$  Диметилсульфоксид отличается от других рассмотренных кислородсодержащих соединений большим сродством к протону, чем  $\text{NH}_3$ , что и объясняет гибель кластеров с  $\text{NH}_3$ .

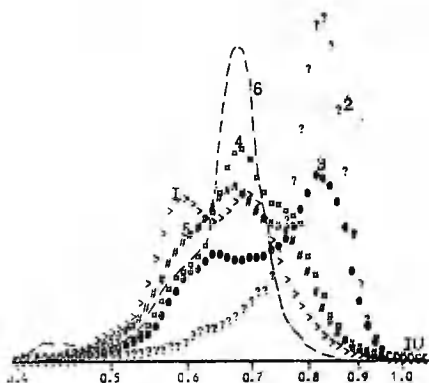


Рис. 2. Влияние кислородсодержащих органических примесей на спектр положительных аэроионов.

I — фенол, 2 — диметилсульфоксид, 3 — ацетон, 4 — метилэтилкетон, 5 — молочная кислота, 6 — бензальдегид.

Подтверждается высказанное выше предположение, что за подвижность  $\sim 1,2 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  ответственны аэроионы  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ .

Изучение кинетики образования положительных аэроионов показало, что из ионов односекундного возраста преобладают  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  [4]. Ассоциацию больше 6 молекул воды в указанной работе не рассматривали. Можно предположить, что аэроионы с массой 127 а.е.м.  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  соответствуют пику подвижности  $\sim 1,4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в наших спектрах.

На рис. 3 приведены спектры подвижности положительных легких аэроионов при введении в воздух азотсодержащих орга-

нических соединений. Картина мало отличается от таковой для только кислородсодержащей органики.

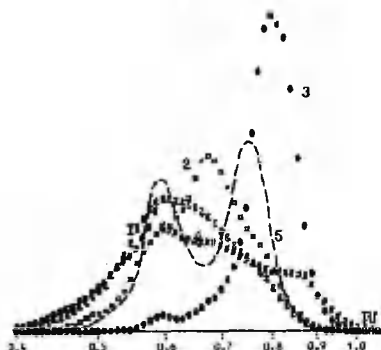
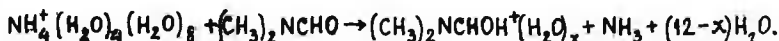


Рис. 3. Влияние азотсодержащих органических соединений на спектр подвижности положительных аэроионов. 1 - бензонитрил, 2 - формамид, 3 - диметилформамид, 4 - ацетамид, 5 - ацетонитрил.

Бензонитрил  $C_6H_5CN$  практически не влияет на спектр (малая растворимость в воде). Значительное изменение спектра дает диметилформамид  $(CH_3)_2NCHO$ , сродство к протону которого больше, чем у аммиака. Доминирует пик  $\sim 1,4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  ( $\sim 0,8 \text{ [U]}$ ). Видимо, аэроионы с подвижностью  $\sim 1,2 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$   $NH_4^+(H_2O)_4(H_2O)_8$  гибнут, а подвижности  $\sim 1,4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  могут соответствовать ионы  $H_3O^+(H_2O)_6$  как было показано выше.



## Выводы

1. Фоновый спектр подвижности легких положительных аэроионов в безлюдном помещении лаборатории может быть обусловлен кластерами типа  $NH_4^+(H_2O)_n$  и  $H_3O^+(H_2O)_n$ .

2. Органические примеси, сильные льюисовские основания, содержащие группы  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $>C=O$ ,  $-NH_2$  с локализованным отрицательным зарядом и хорошо растворяющиеся в воде, влияют на спектр подвижности. Изменения в спектрах могут быть связаны с гибелью менее стабильных кластеров  $NH_4^+(H_2O)_n$  и  $H_3O^+(H_2O)_n$ .

3. Наблюдаемые в спектрах подвижности легких положительных аэроионов максимумы  $\sim 1,0$ ,  $\sim 1,2$ ,  $\sim 1,3$ ,  $\sim 1,4$  и  $\sim 1,7 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  могут быть связаны с более стабильными кластерами  $H_3O^+(H_2O)_3(H_2O)_6(H_2O)_{12}$ ,  $NH_4^+(H_2O)_4(H_2O)_8$ ,  $H_3O^+(H_2O)_3(H_2O)_6$ ,  $H_3O^+(H_2O)_6$  и  $NH_4^+(H_2O)_4$  соответственно.

## Литература

1. Mohnen V.A. Formation, nature and mobility of ions of atmospheric importance // *Electrical processes in atmospheres*. - Darmstadt: Dr. D. Steinkoff Verlag, 1977. - P. 1-17.
2. Huertas M.L., Fontan J. Formation of stable positive and negative small ions of tropospheric interest // *Atm. Env.* - 1982. - Vol. 16, N 10. - P. 2521-2527.
3. Eisele F.L. Identification of tropospheric ions // *J. Geophys. Res.* - 1986. - Vol. 91, N D7. - P. 7897-7906.
4. Лутс А.М., Сальм Я.И. Кинетика образований положительных легких аэроионов в тропосфере. См. наст. сб., с. 60-68.
5. Таммет Х.Ф., Хилпус А.О., Сальм Я.И., Ётс Э.Ю. Спектрометр аэроионов для обнаружения некоторых примесей воздуха // *Уч. зап. Тарт. ун-та*. - 1977. - Вып. 409. - С. 84-88.
6. Таммет Х.Ф., Ихер Х.Р., Миллер Ф.Г. Спектр подвижностей односекундных легких аэроионов в природном воздухе // *Уч. зап. Тарт. ун-та*. - 1985. - Вып. 707. - С. 26-36.
7. Партс Т.М., Сальм Я.И. Воздействие пиридина и некоторых его гомологов на спектр подвижности положительных легких аэроионов // *Уч. зап. Тарт. ун-та* (в печати).
8. Siksa R. The structure of the aggregates formed by means of hydrogen bonds between molecules of some organic substances and water // *UURIE*: 33-71. - Uppsala 1971. - 14 p.
9. Ziereis H., Arnold F. Gaseous ammonia and ammonium ions in the troposphere // *Nature (GB)*. - 1986. - Vol. 321, N 60. - P. 503-505.
10. Ихер Х.Р., Сальм Я.И. Зависимость спектра подвижности легких аэроионов от химических примесей в воздухе // *Уч. зап. Тарт. ун-та*. - 1982. - Вып. 631. - С. 27-36.

11. Lau Y.K., Ikuta S., Kebarle P. Thermodynamics and kinetics of the gas phase reactions:  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  // J. Amer. Chem. Soc. - 1982. - Vol. 104. - P. 1462-1469.
12. Михайлов Е.Д., Терехин Н.Ю. Определение содержания кластеров воды во влажном воздухе по данным ультразвуковых измерений // Хим. физика. - 1985. - Т. 4, № 9. - С. 1287-1290.
13. Kilpatrick W.D. An Experimental mass-mobility relation for ions in air at atmospheric pressure // Proc. 19th Conf. on Mass Spectrometry. - Atlanta, 1971. - 7 p.
14. Meot-Ner (Mautner) M. Heats of hydration of organic predictive relations, and analysis of solvation factor based on ion clustering // J. Phys. Chem. - 1987. - Vol. 91, N 2. - P. 417-426.
15. Reichardt C. Solvent effects in organic chemistry. MMC 3 - Weinheim - New York: Verlag Chemie, 1979. - 355 p.
16. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. - Л.: Химия, 1982.

## ON THE NATURE OF THE SMALL POSITIVE AIR IONS

### T. Parts

### S u m m a r y

An attempt to explain the nature of the mobility spectra of the small positive air ions is presented. It is supposed that essential peaks of mobility are connected with clusters  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_8$  and  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_6$  in the air. Organic molecules with localised negative charge ( $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NH}_2$  groups) may reduce to the disappearance of dominant positive ions  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  and of the peaks of the mobility spectra connected with them.

## СУТОЧНЫЙ И ГОДОВОЙ ХОДЫ АТМОСФЕРНО-ИОНИЗАЦИОННЫХ ВЕЛИЧИН В ТАХКУЗЕ

У.Э. Хыррак, Х.Ф. Таммет, Я.Й. Салым, Х.Р. Ихер

Систематические измерения спектров подвижности аэроионов в диапазоне от 0,32 до 3,2 см<sup>2</sup>/(В·с) проводились с 10.06.85 г. по 2.06.86 г. Наблюдательный пункт расположен в редконаселенной сельской местности в дер. Тахкузе Пярнуского района ЭССР. Измерения велись непрерывно с усреднением за каждый час. Аппаратура и методика измерений описаны в работе [1]. Результаты измерений частично опубликованы в работах [2, 3, 4]. В настоящей статье рассматриваются годовой и средний суточный ходы некоторых атмосферно-ионизационных величин.

Обработка результатов наблюдений, включая выбраковку, выполнялась по методике, изложенной в работе [2]. Объем данных, использованных в статистическом анализе, составляет 6053 среднечасовых значений. На рис. I приведены ход среднемесячных значений и объем данных следующих величин за период наблюдений:

$n_-$  и  $n_+$  – концентрации легких аэроионов в интервале подвижности от 0,5 до 3,2 см<sup>2</sup>/(В·с),

$\bar{k}_-$  и  $\bar{k}_+$  – средние приведенные подвижности легких аэроионов,

$m_-$  и  $m_+$  – концентраций легкой фракции средних аэроионов, в интервале подвижности от 0,32 до 0,5 см<sup>2</sup>/(В·с). Относительные ширины спектров легких аэроионов  $s_-$  и  $s_+$  на рис. I не показаны из-за слабой вариативности. Более подробные определения всех упомянутых величин приведены в литературе [2].

Общие закономерности годового хода концентраций легких аэроионов такие же, как ранее описано для континентальных условий [5, 6] – максимум летом, минимум зимой. Для объяснения этой закономерности отметим, что концентрация легких аэроионов имеет прямую зависимость от интенсивности ионизирующего излучения и обратную зависимость от концентрации частиц аэрозоля. Летом имеет место увеличенное выделение радона и торона из почвы, возможно и уменьшение концентрации

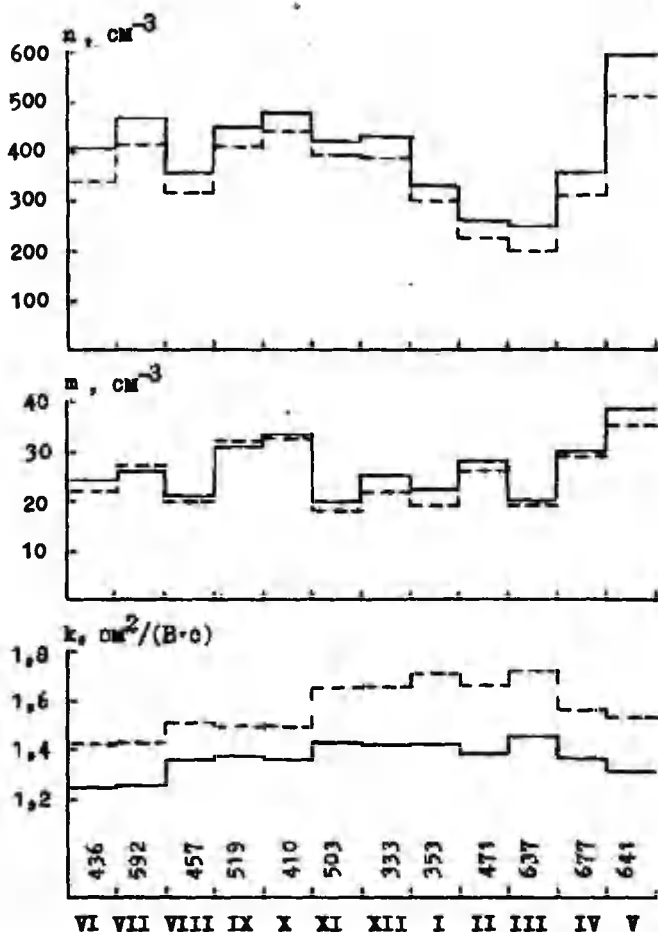


Рис. 1. Годовой ход концентраций легких ионов  $n$ , легкой фракции средних ионов  $m$  и средней подвижности легких аэроионов  $k$  с 10.06.85 г. по 31.05.86 г. Штриховой линией показаны отрицательные ионы, сплошной – положительные. Количество часов наблюдения каждого месяца указано в нижней части рисунка.



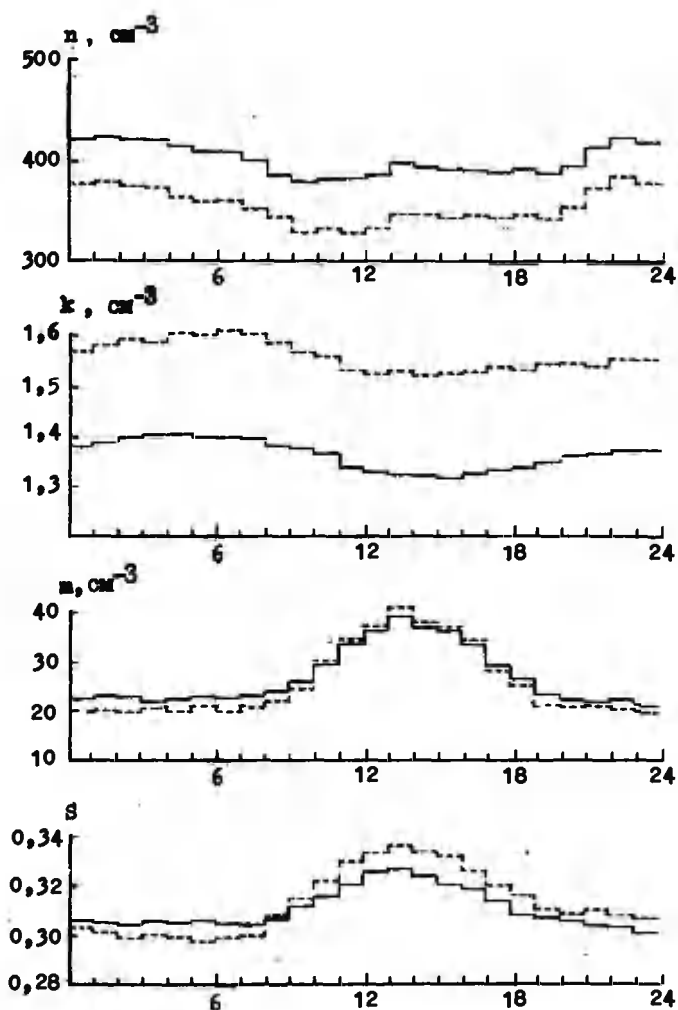


Рис. 2. Среднегодовой суточный ход концентраций легких аэроионов  $n$ , средней подвижности легких аэроионов  $k$ , концентраций легкой фракции средних ионов  $m$  и относительной ширины спектра легких аэроионов  $s$ . Штриховой линией показаны отрицательные ионы, сплошной - положительные.

частиц аэрозоля в приземном слое атмосферы.

Более тонкие особенности годового хода, по-видимому, объясняются метеорологическими условиями и загрязнением атмосферы. Выделяющийся резкий подъем концентраций аэроионов в мае месяце может иметь одновременно две причины. Одной из них может быть увеличенный приток радона и торона в атмосферу при оттаивании почвы. Примерно такой же рост концентраций легких аэроионов весной наблюдался в более ранних измерениях в г. Тарту [6]. Второй причиной в 1986 г. могли быть последствия события, описанного в работах [7, 8].

Средние приведенные подвижности  $\bar{k}_-$  и  $\bar{k}_+$  имеют минимальные значения летом, максимальные - зимой. Это согласуется с общей зависимостью  $\bar{k}_-$  и  $\bar{k}_+$  от температуры [3].

Легкие фракции средних ионов  $m_-$  и  $m_+$  не имеют отчетливого годового хода. Еще слабее выражен годовой ход относительных ширин спектров легких аэроионов  $s_-$  и  $s_+$  (на рис. 1 не показан).

Суточные ходы атмосферно-ионизационных величин лучше сглажены усреднением, чем годовые ходы. На рис. 2 показаны среднегодовые ходы для  $n_-$ ,  $n_+$ ,  $\bar{k}_-$ ,  $\bar{k}_+$ ,  $m_-$ ,  $m_+$ , а также для  $s_-$  и  $s_+$ . Объем данных по часам варьируется от 220 до 274 среднечасовых значений. Как во всех континентальных пунктах наблюдений, концентрация легких аэроионов имеет максимум ночью и минимум днем. В среднегодовом суточном ходе концентраций легких аэроионов весьма слабо выражен побочный максимум после полудня. Рассматривая суточные ходы по сезонам, можно заметить рост послеполуденного максимума концентраций легких аэроионов во время осенних месяцев, когда послеполуденный максимум становится сравнимым или больше ночного максимума.

В зимние месяцы, когда земля покрыта снегом и заметно увеличено число температурных инверсий, среднемесячные суточные ходы концентраций легких ионов слабо выражены.

Более тонкие особенности среднемесячных суточных ходов могут быть объяснены перемещением воздушных масс.

Средние приведенные подвижности также имеют максимум ночью и минимум днем, при этом размах меньше, чем у годового хода.

В отличие от годового хода, суточный ход величин  $m_-$  и  $m_+$ ,  $S_-$  и  $S_+$  достаточно отчетливо выражен, имея максимум днем около полудня по местному времени. По-видимому, такая вариация обусловлена факторами, имеющими также отчетливый суточный ход (интенсивность солнечной радиации и т.п.), но не температурой.

Очень отчетливый среднемесячный суточный ход концентраций средних аэроионов зарегистрирован в мае месяце с минимумом концентрации  $20 \text{ см}^{-3}$  в утренние и вечерние часы и интенсивным максимумом концентрации  $60 \text{ см}^{-3}$  в послеполуденное время. Причинами такого резко выраженного среднемесячного хода могут служить причины приведенные выше. Это говорит в пользу гипотезы конденсации примесей воздуха на легких аэроионах [2].

#### Литература

1. Таммет Х.Ф., Миллер Ф.Г. и др. Аппаратура и методика спектрометрии подвижностей легких аэроионов // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 755. - С. 18-27.
2. Таммет Х.Ф., Ихер Х.Р., Сальм Я.Й. Спектр атмосферных ионов в диапазоне подвижности  $0,32-3,2 \text{ см}^2 (\text{В} \cdot \text{с})$  // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 755. - С. 29-44.
3. Хыррак У.Э., Таммет Х.Ф., Ихер Х.Р., Сальм Я.Й. Зависимость спектра аэроионов от ветра по измерениям в Тахкузе в 1985 году // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 809. - С. 79-86.
4. Сальм Я.Й., Таммет Х.Ф., Ихер Х.Р., Хыррак У.Э. Зависимость спектра подвижности легких аэроионов в приземном слое атмосферы от температуры и давления воздуха // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 809. - С. 87-94.
5. Israel H. Atmosphärische Elektrizität. - Leipzig: Akad. Verl., 1957. - Т. I.
6. Прюллер П.К. Исследование спектра атмосферных ионов, гигиеническое и биометеорологическое значение ионизации атмосферы по данным измерений в г. Тарту // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1970. - Вып. 240. - С. 61-139.
7. Израэль Ю.А., Петров В.Н. и др. Радиоактивное загрязнение природных сред в зоне аварии на Чернобыльской атомной электростанции // Метеорология и гидрология. - 1987. - № 2 - С. 5-18.

8. Israelsson S., Knudsen E. Effects of radioactive fallout from a nuclear power plant accident on electrical parameters // J. Geoph. Res. - 1986. - Vol. 91, N D11. - P. 11909-11910.

## DIURNAL AND ANNUAL VARIATIONS OF ATMOSPHERIC IONISATION QUANTITIES IN TAHKUSE

U. Hõrrak, H. Tammet, J. Salm, H. Iher

### S u m m a r y

Systematical observations of the spectrum of natural air ions in the interval of the mobility  $0,32-3,2 \text{ cm}^3/(\text{V.s})$  have carried out at the village of Tahkuse in Estonian S.S.R. from June, 10, 1985 to July, 2, 1986. The data bases obtained during the observations and used in the statistical calculations consists of 6053 hourly averaged spectra of negative and positive air ions. The results of the observations are partially published [1, 2, 3, 4].

The present paper discusses diurnal and annual variations of the atmospheric ionisation quantities. The mobility spectra have been parametrized [2] making use the concentration of small air ions  $n$  with mobilities  $0.5-3.2 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ , the concentration of intermediate air ions  $m$  with mobilities  $0.32-0.5 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ , reduced average mobility of small air ions  $k$  and the relative width of the small air ion spectra  $a$ .

The annual variations of this quantities are shown in Fig. 1, except the relative width of small air ion spectra, the variation of which is weakly expressed. The numbers in the figure under the curves are showing the number of monthly collected data. The average diurnal variation of the atmospheric-ionisation quantities in Tahkuse generally coincide with variations known for continental conditions [5, 6].

## О ВЛИЯНИИ НЕСФЕРИЧНОСТИ ЧАСТИЦ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ РАЗМЕРОВ АЭРОЗОЛЕЙ

М. Г. Ноппель

В электрических методах определения распределения аэрозоля по размерам частицы, как правило, рассматриваются сферическими. Калибровка электрических спектрометров ведется сферическими или близкими по форме сферическим частицами [1, 2]. В реальных измерениях аэрозольного спектра могут встречаться и аэрозольные частицы несферической формы. Поэтому представляет интерес их влияние на выдаваемый электрическими спектрометрами спектр.

Агрегаты индивидуальных аэрозольных частиц, образующихся при их коагуляции, по своей форме принадлежат к одному из двух типов: более или менее изометрическому (все три измерения имеют примерно одинаковую величину) или линейному (нитевидному). При вычислении подвижностей палочкообразных частиц их можно с довольно хорошей точностью (порядка нескольких процентов) принять за вытянутые эллипсоиды [3].

Рассмотрим на примере проводящих вытянутых эллипсоидов вращения влияние несферичности частиц на их зарядку и на определяемый электрическими методами спектр по размерам. Будем считать, что зарядка эллипсоидов происходит в одном случае в диффузионном, а в другом - в ударном униполярном заряднике.

Пусть упрощенно диффузионный зарядник обеспечивает для выходящего аэрозоля зависимость между размером и зарядом частицы, соответствующую теории диффузионной зарядки несферических частиц [4], т.е. заряд  $q$  (в элементарных зарядах) пропорционален емкости частицы

$$q = AC_0, \quad (1)$$

где  $A$  - коэффициент пропорциональности.

Емкость вытянутого эллипсоида выражается [5]:

$$C_b = \frac{4\pi b \epsilon_0 \sqrt{\beta^2 - 1}}{\ln(\beta + \sqrt{\beta^2 - 1})}, \quad (2)$$

где  $b$  - экваториальная полуось эллипсоида,  $\beta = a/b$  - отношение большей и меньшей полуосей. В случае ударного зарядника считаем, что эллипсоид расположен длинной осью вдоль линии электрического поля, а получаемый эллипсоидом заряд равен некоторой определенной доле от предельного заряда [6]:

$$q_{max} = \frac{4\pi \epsilon_0 E_0 b^2}{ed}, \quad (3)$$

где  $E_0$  - напряженность электрического поля,  $\epsilon_0$  - электрическая постоянная,

$$d = \frac{1 - \chi^2}{\chi^2} \left( \frac{1}{2\chi} \ln \frac{1 + \chi}{1 - \chi} - 1 \right), \quad (4)$$

$$\chi = \sqrt{1 - 1/\beta^2}.$$

Ориентация вытянутых частиц вдоль направления поля вызывается действием поля на поляризуемые им частицы. Такой ориентации препятствует броуновское движение частиц. Так, по работе [3], для полной ориентации эллипсоида  $b = 0,1$  мкм,  $\beta = 3$  требуется поле порядка 1000 В/см, а при  $b = 1$  мкм для этого достаточно уже 30 В/см.

Подвижность эллипсоида описывается формулой [3, 7]:

$$k = \frac{qe}{6\pi\eta b \left( \frac{\omega_1}{C_1} \cos^2 \theta + \frac{\omega_2}{C_2} \sin^2 \theta \right)}, \quad (5)$$

где  $\theta$  - угол между полярной осью и направлением движения,  $e$  - элементарный заряд,  $\eta$  - вязкость воздуха (в вычислениях  $e/6\pi\eta = 4,7 \cdot 10^{-16}$  м<sup>3</sup>/(В·с)),

$$\omega_1 = \frac{4}{3} (\beta^2 - 1) / \left[ \frac{2\beta^2 - 1}{\sqrt{\beta^2 - 1}} \ln(\beta + \sqrt{\beta^2 - 1}) - \beta \right], \quad (6)$$

$$\omega_2 = \frac{8}{3} (\beta^2 - 1) / \left[ \frac{2\beta^2 - 3}{\sqrt{\beta^2 - 1}} \ln(\beta + \sqrt{\beta^2 - 1}) + \beta \right],$$

$C_i$  - поправка на проскальзывание частицы относительно среды [7]

$$C_i = 1 + \frac{\lambda}{6\mu_i} \left[ 1,234 + 0,414 \exp\left(-\frac{0,876\mu_i b}{\lambda}\right) \right]. \quad (7)$$

Здесь  $\lambda$  - длина свободного пути газовых молекул (в вычислениях  $\lambda = 0,0955$  мкм), коэффициенты  $\mu_i$  даны в таблице I. Индекс I соответствует движению вдоль полярной оси, индекс 2 - поперек полярной оси.

Таблица I

Коэффициенты  $\mu_i$  [7]

| $\beta$ | I    | 2    | 3    | 6    | 10   | 15   |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| $\mu_1$ | 1.00 | 1.00 | 1.07 | 1.29 | 1.53 | 1.74 |
| $\mu_2$ | 1.00 | 1.42 | 1.70 | 2.20 | 2.58 | 2.88 |

Броуновское вращение приводит к непрерывному изменению ориентации частиц. При пренебрежении ориентирующим действием электрического поля и потока аэрозоля в выражение (5) следует поставить усредненные по всем направлениям полярной оси значения  $\cos^2\theta = 1/3$  и  $\sin^2\theta = 2/3$  [3].

Определение спектра размеров электрическим спектрометром основывается на сепарации частиц по подвижностям в электрическом поле. В таблицах 2, 3 в виде отношений приведены результаты вычисления эквивалентных величин, характеризующих зарядку эллипсоидов. Отношение  $q_k/q_e$  характеризует изменение концентрации, показываемой спектрометром за счет формы частиц, а отношение  $r_k/r_v$  - соответственно изменение размера. Отношение  $r_q/r_v$  позволяет уточнить анализ влияния формы частиц на результаты измерения. При вычислении подвижностей принято, что эллипсоиды расположены длинной осью вдоль линии поля ( $\theta = 0^\circ$ ).

Частицы с одинаковыми подвижностями попадают в спектре электрического спектрометра в одинаковый диапазон размеров. Как следует из таблицы 2, в случае спектрометра с диффузионным зарядником эллипсоиды попадают в диапазоны размеров с меньшими значениями, чем значение размера сферы, эквивалентной по объему к эллипсоиду. Предполагается, что градуирование спектрометра проведено сферическими частицами. Такое смещение тем сильнее, чем больше частицы и чем больше они вытянуты.

Таблица 2

Отношения величин  $q_e, q_k, r_k, r_q, r_v$ , характеризующих диффузионную зарядку (см. формулу (1)) проводящих вытянутых эллипсоидов вращения, где  $q_e$  - заряд эллипсоида с полуосями  $a > b$ ,  $q_k, r_k$  - заряд и радиус сферы, имеющий на выходе зарядника такую же подвижность, как эллипсоид (длинная ось вдоль направления движения),  $r_q$  - радиус сферы, заряд которой равен заряду эллипсоида,  $r_v$  - радиус сферы, имеющей объем эллипсоида

| $\beta = a/b$               | $q_k/q_e$ |      |      | $r_k/r_v$ |      |      | $r_q/r_v$   |
|-----------------------------|-----------|------|------|-----------|------|------|-------------|
| I, I                        | 0,95      | 0,91 | 0,86 | 0,95      | 0,91 | 0,86 | I,00        |
| I, 3                        | 0,87      | 0,77 | 0,68 | 0,88      | 0,78 | 0,69 | I,01        |
| I, 5                        | 0,81      | 0,67 | 0,57 | 0,82      | 0,68 | 0,58 | I,01        |
| 2                           | 0,68      | 0,52 | 0,41 | 0,71      | 0,54 | 0,42 | I,04        |
| 3                           | 0,56      | 0,38 | 0,28 | 0,63      | 0,42 | 0,31 | I,11        |
| 6                           | 0,42      | 0,23 | 0,15 | 0,55      | 0,30 | 0,20 | I,31        |
| 10                          | 0,34      | 0,16 | 0,10 | 0,52      | 0,25 | 0,16 | I,54        |
| 15                          | 0,28      | 0,12 | 0,07 | 0,50      | 0,21 | 0,13 | I,78        |
| Значения<br>$b, \text{мкм}$ | 0,05      | 0,50 | I,00 | 0,05      | 0,50 | I,00 | 0,05...I,00 |

Таблица 3

Отношения величин  $q_e, q_k, r_k, r_q, r_v$ , характеризующих ударную зарядку (см. формулу (3)) проводящих вытянутых эллипсоидов вращения. Обозначения  $q_e, q_k, r_k, r_q, r_v$  соответствуют обозначениям таблицы 2

| $a/b$                       | $q_k/q_e$ |      |      | $r_k/r_v$ |      |      | $r_q/r_v$ |
|-----------------------------|-----------|------|------|-----------|------|------|-----------|
| I, I                        | I,07      | I,05 | I,04 | I,04      | I,03 | I,03 | I,01      |
| I, 3                        | I,19      | I,15 | I,12 | I,12      | I,10 | I,08 | I,02      |
| I, 5                        | I,31      | I,24 | I,19 | I,20      | I,17 | I,14 | I,04      |
| 2                           | I,57      | I,44 | I,35 | I,38      | I,32 | I,28 | I,10      |
| 3                           | I,93      | I,73 | I,59 | I,68      | I,60 | I,53 | I,21      |
| 6                           | 2,52      | 2,25 | 2,04 | 2,42      | 2,29 | 2,18 | I,53      |
| 10                          | 2,92      | 2,63 | 2,40 | 3,22      | 3,05 | 2,91 | I,68      |
| 15                          | 3,24      | 2,93 | 2,69 | 4,06      | 3,86 | 3,70 | 2,26      |
| Значения<br>$b, \text{мкм}$ | 0,5       | I    | 5    | 0,5       | I    | 5    | 0,5...5   |



Немного лучше приближается к значению  $r_k$  (радиусу сферы, эквивалентной по подвижности к эллипсоиду) значение полуоси  $b$  эллипсоида. Так, при  $b = 0,5$  мкм и  $\beta = 1,1$   $r_k/b = 0,94$ , при  $\beta = 1,5$ ,  $r_k/b = 0,78$ , при  $\beta = 2$ ,  $r_k/b = 0,68$ , при  $\beta = 6$   $r_k/b = 0,55$ .

Обычно в спектрометрах концентрация частиц оценивается по переносимому частицами заряду. Наличие в аэрозоле вытянутых эллипсоидов приведет к увеличению оценки концентрации, так как эллипсоиды получают в заряднике большие заряды, чем эквивалентные им по подвижности сферы. Например, эллипсоид ( $b = 0,5$ ,  $\beta = 2$ ) передает спектрометру в 1,93 раза больший заряд, чем сфера, эквивалентная по подвижности этому эллипсоиду.

В случае спектрометра с ударным зарядником (см. таблицу 3) вытянутые эллипсоиды смещаются в спектре в область больших размеров, по сравнению с эквивалентными им по объему сферами. Передаваемый ими же заряд меньше заряда, передаваемого спектрометру эквивалентными по подвижности сферами. Тут немного лучшее приближение к значениям  $r_k$  дает размер длиной полуоси  $a$ . Так, в случае  $b = 5$  мкм отношение  $r_k/a$  имеет следующие значения: 0,96 при  $\beta = 1,1$ ; 0,87 при  $\beta = 1,5$ ; 0,80 при  $\beta = 2$ ; 0,66 при  $\beta = 6$ .

Влияние несферичности усиливается с увеличением отношения  $\beta$ , но с уменьшением полуоси  $b$ .

Сравнивая значения  $r_a/r_v$  и  $r_k/r_v$  в таблицах 2, 3, мы видим, что радиус  $r_a$  сферы, имеющей на выходе зарядника такой же заряд, как эллипсоид, отклоняется от величины  $r_v$  (радиус сферы, имеющий объем эллипсоида) меньше, чем радиус  $r_k$  сферы, эквивалентной по подвижности эллипсоиду. Тут проявляется зависимость сопротивления среды к движению частиц от их формы. В спектрометре с диффузионным зарядником влияние несферичности усиливается и тем, что с увеличением частиц зависимость между их размером и подвижностью ослабляется, т.е. по этой зависимости даже при сферичности частиц одному и тому же приращению подвижности соответствует растущее с увеличением частиц приращение размера.

Влияние несферических частиц на выдаваемый спектрометром спектр растет с увеличением их количества в измеряемом аэрозоле. Если считать, что все частицы являются несферическими и имеют определенную форму, то определение их спектра по размерам можно осуществить в принципе по такой же методике, как и для сферических частиц. Такая методика в принципе

приемлема и для аэрозоля с частицами равной формы, если их относительные количества в аэрозоле известны, т.е. для частиц каждой формы известен их относительный вклад в сигналы, выдаваемые измерительным блоком спектрометра и являющиеся исходной информацией для вычисления спектра размеров. Если частицы разной формы и размера при выходе из зарядника имеют одинаковую подвижность, то измерения заряда, переносимого всеми частицами данной подвижности (такие измерения обычно применяются в электрических спектрометрах аэрозолей), не дают информации о том, какая часть из общего заряда принадлежит частицам определенной формы и размера.

При отсутствии предварительных знаний об относительных количествах частиц разной формы размер указанных частиц придется описывать некой эквивалентной величиной, связанной с подвижностью частиц. Такой величиной, например, может быть радиус сферы или же полуось эллипсоида, если сфера или эллипсоид имеют подвижность частиц. В эквивалентном по подвижности размере кроме свойств частиц отражаются также свойства спектрометра, т.е. свойства спектрометра предопределяют, какие именно частицы разной формы попадут в группу частиц с одинаковой подвижностью. Интерпретация результатов измерений несферических частиц возможна при сведениях о связи эквивалентного по подвижности размера с другими характеристиками размера частиц.

Как видно из таблицы 3, в случае ударного зарядника при не очень вытянутых частицах эквивалентный по подвижности размер близок эквивалентному по объему размеру. Немного лучше согласуется с этим размером длинная полуось. Так, радиус сферы, эквивалентной по подвижности эллипсоиду  $b = 1-5$  мкм,  $a/b = 2$ , на 32% больше, а полуось  $a$  на 17% меньше радиуса сферы, объем которой равен объему эллипсоида. Заряд эквивалентной по подвижности сферы на 44% больше заряда эллипсоида. Наличие в аэрозоле эллипсоидов с  $\beta = 2$  ведет к уменьшению значения, выдаваемого спектрометром спектра при радиусах, эквивалентных эллипсоидам сфер. Это уменьшение тем больше, чем больше относительное количество эллипсоидов, достигая 44% уменьшения, если все частицы эллипсоиды. Здесь подразумевается, что оценка числа частиц происходит на основе заряда сфер.

В случае диффузионного зарядника (см. таблицу 2) сравнение эллипсоидов ( $b = 0,005 \pm 0,5$ ,  $\beta = 2$ ) с эквивалентными по подвижности сферами дает совпадение по размеру (эквивалент-

ный объем) с точностью 46% и по заряду - 48%.

При составлении таблиц 2, 3 не учтено влияние броуновского движения и потока аэрозоля на ориентацию частиц. Наличие градиента скорости в потоке заставляет частицы вращаться [3]. При малых частицах и при малой вытянутости частиц их ориентация отклоняется от направления поля. В таблице 4 приведены результаты вычислений при усредненной ориентации (без учета поля) эллипсоидов.

Таблица 4

Отношения величин  $q_e$ ,  $q_k$ ,  $r_k$ ,  $r_v$ , характеризующих поведение проводящих эллипсоидов вращения с отношением полуосей  $a/b = 2$  в электрических спектрометрах. Обозначения  $q_e$ ,  $q_k$ ,  $r_k$ ,  $r_v$  соответствуют обозначениям таблицы 2 при ориентации эллипсоидов, определяемой значениями  $\cos^2 \theta = \frac{1}{3}$ ,  $\sin^2 \theta = \frac{2}{3}$  (форм. (5)).

| $b$ ,<br>мкм | Диффузионная зарядка<br>(см. (I)) |           | Ударная зарядка<br>(см. (3)) |           |
|--------------|-----------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
|              | $q_k/q_e$                         | $r_k/r_v$ | $q_k/q_e$                    | $r_k/r_v$ |
| 0,5          | 0,99                              | 1,03      | 1,16                         | 1,18      |
| 1,0          | 1,01                              | 1,05      | 1,13                         | 1,17      |

Мы видим, что относящиеся к малым и не очень вытянутым частицам данные в таблице 2 следует считать преувеличенными. Спектр, выдаваемый спектрометром с диффузионным зарядником, может быть интерпретирован как распределение концентрации частиц по радиусу сфер, имеющих объем частиц. При этом, учитывая отмеченное преувеличение данных в таблице 2, вполне оправдано считать, что допустимая ошибка при оценке эквивалентного размера и концентрации частиц не превышает 30%. Здесь предполагается, что измеряются малые и не очень вытянутые частицы (подобные эллипсидам  $\beta < 2$ ,  $b < 0,5$  мкм).

#### Литература

1. Pui P.Y.H., Liu B.Y.H. Electrical aerosol analyser calibration and performance // Aerosol measurement / Ed. D.A. Lundgren et al. - Gainesville: University Presses at Florida, 1979. - P. 341-383.

2. Кикас Ю.Э., Мирме А.А. и др. Экспериментальная градуировка электрического спектрометра аэрозолей методом эталонных аэрозолей // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1985. - Вып. 707. - С. 54-61.
3. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. - М.: Изд-во АН СССР, 1955. - 351 с.
4. Седунов Д.С. К теории диффузионного заряжения частиц произвольной формы // Инж.-физ. журн. - 1959. - Т. 2, № 12. - С. 57-63.
5. Laframboise J.G., Chang J.-S. Theory of charge deposition on charged aerosol particles of arbitrary shape // J. Aerosol Sci. - 1977. - Vol. 8. - P. 331-338.
6. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. - М.: Энергия, 1974. - 480 с.
7. Dahmske E.E. Slip correction factors nonspherical bodies. III: The form of the general law // J. Aerosol Sci. - 1973. - Vol. 4. - P. 163-170.

# ON THE INFLUENCE OF NONSPHERICITY OF PARTICLES AT THE ELECTRICAL SPECTROMETRY OF AEROSOL SIZES

M. Noppel

## S u m m a r y

On the bases of idealized diffusional and strong electric field chargers and prolated apheroids the influence of nonsphericity of particles on electrical aerosol size measurement have been discussed.

## СРАВНЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

Х. Ф. Таммет

### Введение

Модельное распределение описывается математическим выражением, которое содержит свободные параметры, используемые для подгонки модели к конкретным эмпирическим данным. Параметры могут быть проще или сложнее связаны с содержательными величинами, например, средним размером частиц и т.д. Ниже к параметрам причисляется также множитель, зависящий от интегральной концентрации частиц.

Проблемы построения модельных распределений на основе теории явлений не рассматриваются. Предполагается, что модель используется как орудие для описания эмпирических данных и ее основными критериями качества являются точность аппроксимации, простота интерпретации и математическое удобство.

По математической структуре различаются простые и составные модельные распределения. Простым называется такое распределение, которое не разлагается на сумму самостоятельно рассматриваемых составляющих распределений. Составные распределения – суммы разных простых распределений. Количество параметров составного распределения является суммой количеств параметров составляющих распределений. Приводимые ниже теоретические рассуждения общие и относятся как к простым, так и к составным распределениям. Однако конкретные примеры ограничиваются только простыми распределениями.

Как правило, модельное распределение, включающее большое число свободных параметров, обеспечит высокую точность аппроксимации, но не отличается по другим критериям качества. В практике физики атмосферных аэрозолей использовались простые модели, включающие от одного (распределение  $\alpha/r^3$  Юнге) до шести (распределение Смеркалова [1]) параметров. В разных конкретных задачах оптимальными могут оказаться разные модельные распределения в зависимости от подмножества

наблюдений и от конкретных требований к точности, интерпретируемости и математическому удобству. В настоящей статье будут изучены критерии качества модельных распределений и применение этих критериев для сравнения некоторых известных модельных распределений, предложенных для описания тропосферных аэрозолей. Дополнительно предлагается и изучается новое модельное распределение, называемое KL - распределением.

### Обозначения

Непрерывные распределения описываются ниже с помощью следующих обозначений:

$r$  - эффективный, например гидродинамический, радиус частицы,

$N(r)$  - концентрация частиц с радиусом не более  $r$ ,

$n_0(r) = dN(r)/dr$  - функция распределения или спектр нулевого порядка,

$n_p(r) = r^p n_0(r)$  - спектр  $p$ -того порядка,

$M_q(r) = \int r^q n_0(r) dr$  -  $(q - p)$ -тый момент спектра  $p$ -того порядка, например,  $q$ -тый момент спектра нулевого порядка,

$\bar{r}_p = (M_p / M_0)^{1/p}$  - средний радиус  $p$ -того порядка,

$\hat{r}_p$  - модальный радиус  $p$ -того порядка,  $n_p(\hat{r}_p) = \max(n_p(r))$ .

Наиболее популярным средством представления спектра является функция  $n_0(r)$ , поскольку  $n_0(r) = dN(r)/d(\ln r)$ .

### Рассматриваемые конкретные модельные распределения

В настоящей статье конкретно рассматриваются только такие модельные распределения, которые предназначены для описания спектра тропосферного аэрозоля в широком диапазоне размеров. Выражения функции  $n_0(r)$  приведены в табл. I. Условные обозначения распределений приняты с целью сокращения дальнейшего текста.

В табл. I не включены логарифмически нормальное распределение и однофланговое распределение Инге  $a/r^k$ , поскольку они используются для описания тропосферного аэрозоля только в ограниченном диапазоне размеров.

Анализ модельного распределения обычно начинается с из-

Таблица I

Модельные распределения для тропосферного аэрозоля

| Условное обозначение | Выражение                                                      | Количество параметров |
|----------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------|
| МГ                   | $a r^{\alpha} \exp(-br^{\beta})$                               | 4                     |
| CIA                  | $a r^{-k} \exp(-br^{-s})$                                      | 4                     |
| CIB                  | $a_1 (\hat{r}_1/r)^k \exp(\frac{k}{s}(1-(\hat{r}_1/r)^s))$     | 4                     |
| C2                   | $a r^{-k} \exp(-\ell/r - cr)$                                  | 4                     |
| KLO                  | $a/((r/r_x)^k + (r_x/r)^{\ell})$                               | 4                     |
| KL1                  | $a_1(k+\ell)/(\ell(r/\hat{r}_1)^k + k(\hat{r}_1/r)^{\ell})$    | 4                     |
| CME                  | $a(\exp(-k r-\hat{r}_1 /r)^s)/(\hat{r}_1^s +  r-\hat{r}_1 ^s)$ | 6                     |

учения его асимптот. При этом учитываются некоторые теоретические и эмпирические предпосылки. Например, в теории Смолуховского коагуляционного роста частиц в условиях однородной нуклеации левая асимптота (малые размеры) следует степенному закону, а эмпирический закон Инге указывает на степенную зависимость для правой асимптоты.

Краткие комментарии к распределениям, приведенным в табл. I, таковы.

МГ - широко известное модифицированное гамма-распределение. Оно имеет степенную левую асимптоту, но существенно отклоняется от закона Инге на правом фланге.

CIA - подробно описано и проанализировано в работе [2] В.И. Смирнова.

CIB - получено из CIA путем элементарного преобразования набора параметров:

$$\hat{r}_1 = (bs/k)^{1/s}, \quad a_1 = a \hat{r}_1^{-k} \exp(-k/s). \quad (I)$$

При анализе вида кривой и точности аппроксимации распределения CIA и CIB совпадают и обозначены CI. Различие двух вариантов проявляется только при анализе устойчивости.

CI получается из МГ путем инверсии знаков перед показателями степени. Поэтому показатели степени в выражениях МГ и CI должны быть рассмотрены как неотрицательные величины по определению. CI имеет степенную асимптоту на правом фланге, что позволяет рассмотреть его как обобщение закона Инге.

Распределения  $МГ$  и  $СІ$  как разновидности одного общего распределения, в котором показатели степени могут иметь ту или иную полярность, были определены в работе К.С. Шифрина [3].

$С2$  предложено в работе [4] В.И. Смирнова в качестве слагаемого составного распределения.

Распределения  $KL0$  и  $KL1$  связаны между собой таким же образом, как  $СІА$  и  $СІВ$ . Общее их обозначение -  $KL$ . Преобразование набора параметров следующее:

$$\hat{r}_1 = (\ell/k)^{1/(k+\ell)} r_x, \quad a_1 = a \ell^{\ell/(k+\ell)} k^{k/(k+\ell)} / (k+\ell). \quad (2)$$

Л.Г. Махоткин [5] предложил следующую оценку среднего спектра тропосферного аэрозоля:

$$n_1(r) = \frac{r^{2,5}}{1 + 6r^{3,5}}, \quad (3)$$

которая является хорошим приближением оценки В.А.Смеркалова, представленной в более сложной форме [1].  $KL$ -распределение может быть рассмотрено как обобщение распределения (3).

Модельное распределение  $СМЕ$  введено в работе [1]. Предложенное в представлении  $СМЕ$  выражение среднего спектра тропосферного аэрозоля нашло признание, однако известных применений самого модельного распределения как орудия аппроксимации наблюдений нет, что объясняется явным математическим неудобством модели.

#### Геометрические и аналитические свойства $KL$ -модели

$KL$ -распределение имеет степенные асимптоты как на левом, так и на правом флангах. Все параметры распределения имеют простую интерпретацию при графическом изображении кривой  $n_1(r)$  в логарифмической координатной сетке, что показано на рис. 1.

Моменты распределения существуют при условии  $-\ell < q < k$  и они выражаются в элементарных функциях:

$$M_q = a \frac{\pi}{(k+\ell) \sin\left(\pi \frac{\ell+q}{k+\ell}\right)} r_x^q. \quad (4)$$



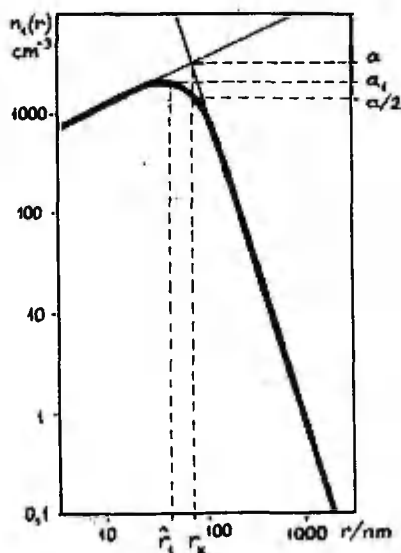


Рис. 1. KL-распределение.  $a, r_x$  - координаты точки пересечения асимптот,  $a_1, r_x$  - координаты точки максимума  $n_i(r)$ ,  $\ell$  - крутизна подъема левой асимптоты,  $k$  - крутизна спада правой асимптоты. Значения параметров соответствуют табл. 2.

Интегральная концентрация частиц

$$M_0 = a \frac{\pi}{(k+\ell) \sin\left(\pi \frac{\ell}{k+\ell}\right)}, \quad (5)$$

средние радиусы

$$\bar{r}_p = \left( \frac{\sin\left(\pi \frac{\ell}{k+\ell}\right)}{\sin\left(\pi \frac{\ell+p}{k+\ell}\right)} \right)^{1/p} r_x, \quad (6)$$

модальные радиусы

$$\hat{r}_p = \left( \frac{\ell-1+p}{k+1-p} \right)^{\frac{1}{k+\ell}} r_x. \quad (7)$$

Распределение  $KL$  определено при  $k > 0$  и  $\ell > 0$ . Область определения распределения  $KLO$  ограничивается только условием  $k + \ell > 0$ . В практике это — существенное преимущество варианта  $KLO$ , поскольку нередко встречаются эмпирические распределения, хорошо аппроксимируемые распределением  $KL$  при отрицательных значениях параметра  $\ell$ .

В физике атмосферы  $KL$ -распределение может быть использовано в диапазоне радиусов от нескольких нанометров до верхнего предела применимости закона Инге.

### Описание точности модели

Точность модели определяется минимальным достигаемым значением ошибки аппроксимации заданных спектров с помощью рассматриваемой модели. Опишем заданный спектр вектор-столбцом  $n$ , который состоит из значений функции  $n_r(r)$  на конечном наборе радиусов  $r_1, r_2, \dots$ . Если аппроксимация этого спектра с помощью модели обозначается  $m$ , то ошибка аппроксимации выражается вектором  $\varepsilon = m - n$ . Наиболее естественной скалярной мерой ошибки аппроксимации является вероятностная норма

$$\delta^2 = \varepsilon^T D^{-1} \varepsilon, \quad (8)$$

где  $D$  — ковариационная матрица ошибок измерения спектра.

Матрица  $D$  должна быть задана совместно с тест-спектром  $n$ . В случае описания точности модели как таковой необходимо определить условный стандартный вид матрицы  $D$ . Для этого достаточно принимать предположения о независимости ошибок измерения разных элементов спектра и о пропорциональности ошибок измерения  $k$  значениям измеряемых величин. Коэффициент пропорциональности может быть выбран произвольно. Договоримся выбирать его так, что  $D_{ii} = n_i^2/k$ , где  $k$  — число значений радиуса в представлении спектра. Тогда

$$\delta^2 = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \left( \frac{m_i - n_i}{n_i} \right)^2, \quad (9)$$

и  $\delta$  интерпретируется как среднеквадратическая относительная ошибка аппроксимации.

В случае набора  $\ell$  тест-спектров обозначим ошибку аппроксимации  $j$ -того спектра через  $\delta_j$ . Если веса всех тест-спектров одинаковы, то сводная оценка ошибки будет

$$E^2 = \frac{1}{l} \sum_{j=1}^l \delta_j^2. \quad (10)$$

Эта величина используется как "обратная" мера точности модели.

### Потеря измерительной информации при интерпретации результатов измерения

Говорят, что цель измерения – не числа, а понимание. Ту часть измерительной информации, которая используется при выработке понимания, можно назвать полезной, а ту часть, которая не используется – потерянной. Познавательная функция модели при анализе результатов измерения сводится к обеспечению возможности содержательной интерпретации значений параметров модели. В модельном представлении измерительная информация передается:

- значениями параметров,
- оценками ошибок измерения в этих значениях,
- оценками корреляции между ошибками измерения в значениях разных параметров.

При содержательной интерпретации используется информация, передаваемая значениями и оценками ошибок измерения параметров, а информация, передаваемая оценками корреляции ошибок измерения, как правило, теряется. Это иллюстрируется примером на рис. 2.

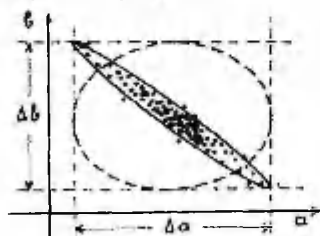


Рис. 2. Результаты повторных измерений параметров  $(a, b)$  одного и того же спектра в двухпараметровой модели.

Каждая точка на рис. 2 изображает результат одного измерения, разброс точек отражает ошибки измерения. На рисунке указан эллипс неопределенности на некотором уровне вероятностной вероятности для двумерного результата измерения, а также интервалы неопределенности  $\Delta a$  и  $\Delta b$  для каждого параметра в отдельности. При интерпретации результатов измерения параметры рассматриваются индивидуально в соответствии с их

физическим содержанием. Например, параметр  $a$  может быть концентрацией и  $b$  — средним радиусом частиц. Неопределенность результатов описывается значениями  $\Delta a$  и  $\Delta b$  и информация, передаваемая узкой диагональной формой эллипса рассеивания, потеряется. Это равносильно замене истинного эллипса рассеивания на широкий эллипс, изображенный на рис. 2 прерывистой линией. Количество потеряемой информации равно

$$\Delta I = \log \frac{S_2}{S_1}, \quad (II)$$

где  $S_2$  и  $S_1$  — площади широкого и узкого эллипса. Легко показать, что

$$\Delta I = \frac{1}{2} \log \frac{1}{1-\varrho^2}, \quad (12)$$

где  $\varrho$  — коэффициент корреляции между ошибками измерения параметров  $a$  и  $b$ .

Такое же количество информации потерялось бы при  $K$ -кратном увеличении ошибок измерения каждого параметра, где

$$K = \sqrt{\frac{S_2}{S_1}}. \quad (13)$$

Величину  $K$  можно назвать коэффициентом эквивалентного усиления ошибок.

Величины  $\Delta I$  и  $K$  формально равносильны и в практике следует предпочитать ту из них, которая выразительнее отражает описанную выше потерю измерительной информации.

### Описание устойчивости модели

Говорят, что модель обладает плохой устойчивостью аппроксимации, когда малые возмущения аппроксимируемого спектра вызывают большие возмущения значений параметров, обеспечивающих наилучшую аппроксимацию. При этом эллипсоид рассеивания значений параметров сильно вытянут, хотя его объем может быть небольшим. Поэтому плохая устойчивость сопровождается большими потерями измерительной информации при интерпретации значений параметров.

В вычислительной математике устойчивость описывается с помощью числа обусловленности матрицы задачи аппроксимации.

Известны разные определения числа обусловленности. Отсутствие легко понятной и практически полезной интерпретации ограничивает использование распространенных в вычислительной математике определений. В настоящей работе предлагается описать степень неустойчивости модели количеством потерянной при интерпретации информации или коэффициентом эквивалентного усиления ошибок измерения.

Для обобщения результатов, полученных в предыдущем разделе, рассмотрим задачу аппроксимации спектра  $n$  с помощью модели  $m(p)$ , где  $n$  и  $m$  являются конечными векторами, определенными на наборе радиусов  $r_1, r_2, \dots$ , а  $p$  является вектором, элементы которого – скалярные параметры модели. Векторная ошибка аппроксимации  $\epsilon = m - n$  зависит от параметров  $p$  нелинейно. Поэтому устойчивость рассматривается как локальное свойство, зависящее от конкретного спектра.

Изучим устойчивость в окрестности спектра  $m(p^0)$ , который задается некоторым конкретным набором параметров  $p^0$ . Линейное приближение ошибок в окрестности этого спектра

$$\epsilon = B(p - p^0), \quad (14)$$

где  $B$  – матрица Якоби, элементы которой

$$B_{ji} = \frac{\partial m_j}{\partial p_i} \quad (15)$$

вычисляются в точке  $p^0$ . Индекс  $i$  пронумерует здесь радиусы и  $j$  – скалярные параметры. Задача аппроксимации сводится к задаче минимизации ошибки  $\delta^2$ , представленной формулой (8), и она решается известными методами теории наименьших квадратов. Решение может быть записано в следующей форме:

$$\left. \begin{aligned} C &= (B^T D^{-1} B)^{-1} \\ p &= p^0 + C B^T D^{-1} (n - m(p^0)) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Здесь  $C$  – ковариационная матрица значений параметров при условии вариации спектра  $n$  в соответствии с ковариационной матрицей  $D$ .

Объем области рассеивания значений параметров, вычисленных по (16), пропорционален  $\sqrt{\det C}$ , что сопоставляется с площадью узкого эллипса на рис. 2. Интервал рассеивания  $j$ -го параметра пропорционален  $\sqrt{C_{jj}}$ . В случае игнорирова-

ния корреляций объем области рассматриваемых параметров определялся бы произведением  $\prod \sqrt{C_{ii}}$ , что сопоставляется площади широкого эллипса на рис. 2. Соответствующее количество потерянной информации будет

$$\Delta I = \frac{1}{2} \log \frac{\prod C_{ii}}{\det C} \quad (17)$$

и коэффициент эквивалентного усиления ошибок

$$K = \left( \frac{\prod C_{ii}}{\det C} \right)^{1/2\ell} \quad (18)$$

где  $\ell$  - число скалярных параметров.

### Другие характеристики качества модели

Важнейшим фактором качества модели является познавательная ценность параметров модели при интерпретации. К сожалению, не известен способ количественного измерения этого фактора, и здесь решающим является экспертная оценка.

Практическая полезность модели зависит также от математического удобства ее использования. Здесь можно выделить три аспекта:

- 1) аналитическая сложность модели,
- 2) сложность и трудоемкость оценочной аппроксимации, выполняемой путем графических процедур и простых калькуляций,
- 3) сложность и трудоемкость более точной аппроксимации, обычно выполняемой методом наименьших квадратов.

Для описания математического удобства также нет четких формальных критериев. Однако экспертная оценка может быть здесь подготовлена объективным анализом. Для обеспечения возможности оценки аналитической сложности необходимо представить выражения моментов распределения и характерных радиусов. Для обеспечения оценки сложности и трудоемкости аппроксимации необходимо описать или указать соответствующие методы и определить на стандартном наборе тест-спектров объем вычислительной работы.

### Тест-спектры для проверки точности и устойчивости моделей

Ниже в конкретных примерах сравнения модельных распределений используются два множества тест-спектров. Первое из них состоит из одного спектра

$$n_{\lambda}(r) = \frac{a \exp(-0,42 |1 - 30 \text{ нм}/r|^{0,47})}{0,000416 + 10^{-9} |r/1 \text{ нм} - 30|^3}, \quad (19)$$

который предложен в работе [1] как средний спектр тропосферных аэрозолей. Второе содержит 271 спектр и оно получено следующим способом. А.А. Мирме и др. [6] летом 1986 г. около Звенигорода регистрировали 1661 спектр тропосферного аэрозоля. Этот набор принят в основу для составления множества тест-спектров. Все спектры рассматриваются на семиточечной решетке радиусов 5, 9, 16, 28, 50, 89 и 158 нм, в этих пределах относительная ошибка измерения приблизительно одинакова. 306 спектров оказались полимодальными и были выбракованы. Из оставшихся вычислены средние по пяти последовательно измеренным спектрам. Таким образом получено множество из 271 спектра, большинство из которых может быть рассмотрено как средние через интервал времени около 20 минут.

### Сравнение модельных распределений по точности

Тест-спектр (19) представлен в модели СМЕ. Точность аппроксимации этого спектра другими моделями описывается таблицей 2.

Таблица 2

Аппроксимация среднего спектра тропосферных аэрозолей по В.А. Смеркалову на 13-точечной логарифмической решетке радиусов от 5 до 5000 нм.  $r$  обозначает численное значение радиуса в нанометрах

| Модель | Аппроксимация спектра (19) при $a = 1$                | Средняя<br>отн. ошибка |
|--------|-------------------------------------------------------|------------------------|
| 1      | 2                                                     | 3                      |
| С1А    | $2,67 \cdot 10^{15} r^{-4,54} \exp(-36,1 r^{-0,315})$ | 36%                    |
| С1Б    | $2660(18,4/r)^{4,54} \exp(-36,1 r^{-0,315})$          | 36%                    |

Продолжение табл. 2

| I   | 2                                                         | 3   |
|-----|-----------------------------------------------------------|-----|
| C2  | $3,06 \cdot 10^7 r^{-2,4} \exp(-36,1/r - 0,00049 r)$      | 70% |
| KLO | $3100/((r/72)^{3,15} + (72/r)^{0,44})$                    | 7%  |
| KL1 | $2140 \cdot 3,59/(0,44(r/42)^{3,15} + 3,15(42/r)^{0,44})$ | 7%  |

В таблице 2 не указана модель МГ, которая при аппроксимации спектра (I9) уступает модели CI. Формальная процедура поиска минимума ошибки в МГ сходится к точке инверсии, где распределение не определено и переходит в CI.

Результаты сравнения моделей при аппроксимации 27I эмпирического тест-спектра показаны в табл. 3.

Таблица 3

Точность модельных распределений при аппроксимации 27I эмпирического спектра на 7-точечной логарифмической решетке радиусов от 5 до 158 нм

| Модель | Отн. ошибка |       | Частота оказаться наиболее точным среди сравниваемых |
|--------|-------------|-------|------------------------------------------------------|
|        | сред.       | макс. |                                                      |
| МГ     | 12%         | 48%   | 22%                                                  |
| CI     | 16%         | 40%   | 10%                                                  |
| C2     | 13%         | 36%   | 19%                                                  |
| KL     | 8%          | 18%   | 49%                                                  |

При выполнении вычислений для табл. 3 на МГ было установлено ограничение  $\beta \geq 0,1$  и на CI  $\varepsilon \geq 0,1$ . Без ограничения полярности процедура аппроксимации, "перешагивающая" инверсию, сходилась в 1/3 случаев к CI и в 2/3 случаев к МГ. Ограничение по абсолютному значению введено для исключения потери вычислительной точности по причине неустойчивости в области абсолютных значений параметра ниже 0,1.

#### Сравнение модельных распределений по устойчивости

Устойчивость изучена в окрестности аппроксимаций тест-спектра (I9), описанных в табл. 2. В отличие от точности, которая не меняется при обратимых преобразованиях множества



параметров модели, устойчивость существенно зависит от конкретного представления этого множества. Она зависит также от ковариационной матрицы возмущений спектра  $D$ . Конкретные вычисления выполнены в предположении диагональной структуры этой матрицы. Рассмотрены два варианта:

- 1) вариант постоянной абсолютной ошибки  $D_{ii} = \text{const}$ ,
- 2) вариант постоянной относительной ошибки  $D_{ii} = \text{const } n_i^2(r_i)$ .

Второй вариант ближе к реальным ситуациям. Результаты вычислений приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики устойчивости моделей распределений в окрестности среднего спектра тропосферных аэрозолей по В.А. Смеркалову, вычисленные на 13-точечной логарифмической решетке радиусов от 5 до 5000 нм

| Модель | При пост. абс. ошибках |                       |     | При пост. отн. ошибках |                       |     |
|--------|------------------------|-----------------------|-----|------------------------|-----------------------|-----|
|        | $\Delta I$ , бит       | $\Delta I$ , дес. зн. | K   | $\Delta I$ , бит       | $\Delta I$ , дес. зн. | K   |
| СМЕ    | 11,7                   | 3,5                   | 3,8 | 8,9                    | 2,7                   | 2,8 |
| С1А    | 20                     | 6                     | 32  | 12,6                   | 3,8                   | 8,9 |
| С1В    | 4,3                    | 1,3                   | 2,1 | 4,0                    | 1,2                   | 2,0 |
| С2     | 10,0                   | 3,0                   | 5,6 | 4,7                    | 1,4                   | 2,2 |
| KLO    | 3,2                    | 1,0                   | 1,7 | 3,2                    | 1,0                   | 1,7 |
| KL1    | 2,0                    | 0,6                   | 1,4 | 2,2                    | 0,7                   | 1,5 |

Причины плохой устойчивости конкретных моделей можно изучить путем анализа структуры матрицы Якоби. Например, в случае распределения С1А угол между векторами-строками, соответствующими параметрам  $\alpha$  и  $\varepsilon$  ниже  $2^\circ$ . Анализ структуры матрицы Якоби поможет также выдвинуть предложения для преобразования множества параметров с целью сконструирования более устойчивых вариантов модельных распределений.

#### Сравнение модельных распределений по вычислительной сложности

Способы оценочной аппроксимации спектров с помощью распределения МГ описаны в работе [3] и С1 - в работе [2].

Оценочная аппроксимация распределением KLO может быть выполнена графическим способом на логарифмической сетке координат (см. рис. 1). Прямолинейные асимптоты легко оцени-

ваются с помощью прозрачной линейки. При условии однородной относительной ошибки измерений точность такой оценки мало уступает точности численного метода наименьших квадратов. Вспомогательным ориентиром при подборе асимптот является условие  $n_1(r_x) = \alpha/2$ . Параметры распределения измеряются с чертежа, как это показано на рис. 1.

Для точной аппроксимации методом наименьших квадратов модели МГ, СИ и С2 предварительно логарифмируются. При этом С2 полностью линеаризуется относительно параметров, а в МГ и СИ останется нелинейная зависимость от одного параметра. Модель КЛ приводится к виду

$$1/n_1(r) = pr^k + qr^{-\ell}, \quad (20)$$

в котором сохраняется нелинейная зависимость от двух параметров. Необходимое дополнительное преобразование имеет вид:

$$r_x = (q/p)^{1/(k+\ell)}, \quad a = 1/pr_x^k. \quad (21)$$

Одновременно с преобразованием спектра должны быть преобразованы и оценки ошибок измерения или веса точек спектра в методе наименьших квадратов.

В вычислительной процедуре относительно параметров, линейно входящих в преобразованную модель, используется стандартный линейный алгоритм метода наименьших квадратов. Относительно оставшихся параметров следует использовать методы теории экстремальных задач, что требует существенно больше вычислительных усилий. Эмпирически была определена производительность аппроксимации спектров, заданных в 7 точках, с помощью персональной ЭВМ "Искра-226" при условии использования Бейсик-интерпретатора. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5

Производительность аппроксимации на ЭВМ "Искра-226"

| Модель | Спектры в минуту |
|--------|------------------|
| МГ     | 4                |
| СИ     | 4                |
| С2     | 25               |
| КЛ     | 2                |

Вычислительная сложность модели СМЕ значительно выше сложности других рассмотренных моделей. Необходимые для использования этой модели вычислительные процедуры не разработаны.

### Выводы

При сравнении разных модельных распределений следует на уровне экспертного решения оценить познавательную ценность каждой модели, выражающуюся при интерпретации параметров, и математическое удобство применения ее, а также определить множество тест-спектров для вычисления количественных характеристик качества моделей. На уровне количественных вычислений определяются характеристики точности и устойчивости модели и трудоемкости аппроксимации эмпирических спектров.

Особого внимания при сравнении моделей заслуживает оценка устойчивости, поскольку плохая устойчивость приводит не только к вычислительным трудностям, а, что важнее, к большим потерям измерительной информации в стадии интерпретации результатов измерения.

Сравнение некоторых конкретных модельных распределений тропосферных аэрозолей показывает, что наилучшими количественными характеристиками среди рассмотренных моделей обладает KL-распределение, предложенное в настоящей работе.

### Литература

1. Смеркалов В.А. Аппроксимация среднего распределения аэрозольных частиц по размерам // Изв. АН СССР, ФАО. - 1984. - Т. 20, № 4. - С. 317-320.
2. Смирнов В.И. Об аппроксимации эмпирических распределений по размерам облачных капель и других аэрозольных частиц // Изв. АН СССР, ФАО. - 1977. - Т. 9, № 1. - С. 54-65.
3. Шифрин К.С. О вычислении радиационных свойств облаков // Тр. ГГО. - 1955. - Вып. 46 (108). - С. 5-33.
4. Smirnov V.I. On the mechanisms responsible for the formation of typical size spectra and vertical distribution of tropospheric aerosol particles // Eleventh International Conf. on Atmospheric Aerosols, Condensation and Ice Nuclei. - Budapest, 1984. - Vol. 1. - P. 82-86.

5. Махоткин Л.Г. Многолетний ход величин атмосферного электричества по наблюдениям ГГО // Тр. ГГО. - 1988(в печати).
6. Мирме А.А., Кикас В.Э., Тамм Э.И. Динамика спектра атмосферного аэрозоля приземного слоя. См. наст. сб., с. 109-122.

## COMPARISON BETWEEN MODEL DISTRIBUTIONS OF AEROSOL PARTICLE SIZES

H. Tammet

### S u m m a r y

The approximation accuracy, interpretation adequacy and mathematical convenience are taken as the prior figures of merit for a model distribution. Some examples of well-known model distributions and two versions KLO and KL1 of a new model distribution for tropospheric aerosol are specified in Table 1. The KL-distribution has straight asymptotes on log-log coordinate plane Fig. 1. Its moments and means are expressed by formulae (5-7).

The measures of the model distribution are the average approximation error (10) and the quantity " of information, lost in interpretation (17), or the coefficient of equivalent error amplification (18). The loss of measurement information is a result of non-orthogonality of the parameter-spectrum transformation Jacobi matrix and of neglecting the correlation between the parameter measurement errors in interpretation.

The model distributions have been studied by means of test approximation of the V.A. Smerkalov's average aerosol spectrum (19) and the set of 271 observed continental aerosol spectra. The relative errors of the approximation of the Smerkalov's average are presented in Table 2. Table 3 presents the average and maximum relative error in the case of approximation of the set of 271 observed spectra. The numbers in last column are the frequencies to be most exact among models under comparison. Table 4 describes the quantity of lost information  $\Delta I$  and the equivalent error amplification  $K$  under interpretation. Three first columns correspond to the case of constant absolute measurement errors and three last columns to the case of constant relative measurement errors in distribution data. The KL-distribution has the best characteristics among the model distributions under discussion.

## ДИНАМИКА СПЕКТРА АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ ПРИЗЕМНОГО СЛОЯ

А.А. Мирме, Ю.Э. Кикас, Э.И. Тамм

### Введение

Высокодисперсные аэрозольные частицы в атмосфере образуются в основном из газовых микропримесей воздуха в различных процессах нуклеации. Среди них особую роль играют фотохимические реакции под действием солнечной радиации. Спектр частиц эволюционирует под действием конденсации паров, коагуляции, диффузии (броуновского движения) и седиментации частиц. Общностью этих механизмов для всей атмосферы объясняется относительная стабильность спектра атмосферного аэрозоля. На основе многочисленных данных выявлены типовые спектры, характерные определенным физико-географическим условиям [1]. В области размеров  $r > 0,1$  мкм большинство из них хорошо аппроксимируется распределением Днге. В высокодисперсной области (частицы Айткена) вариативность спектра большая, и данные, полученные разными авторами и приборами в различных местностях, сильно отличаются друг от друга. Усреднением 250 спектров Смеркалов [2] получил формулу для среднего распределения размеров частиц атмосферного аэрозоля. По ней численная концентрация частиц тропосферного аэрозоля имеет максимум при  $r_0 = 0,03$  мкм и в области  $r > 0,15$  мкм убывает по степенному закону.

В атмосферных измерениях нередко можно зарегистрировать т.н. чистые процессы, в которых действие какого-нибудь преобладающего фактора (изменение влажности, появление большого количества примесей, горение и т.д.) можно достоверно связать с резким изменением спектра аэрозолей. В то же время существуют менее отчетливые процессы, происходящие в течение длительного времени. Они почти всегда затменены турбулентностью воздушной массы. Ветер приносит к измерительному прибору с более или менее отдаленной части атмосферы аэрозоль, имеющий свою предысторию. Эта предыстория связана с источниками частиц и неоднородностью аэрозольного поля, а также с устойчивостью и временем жизни частиц определенного размера. Выявление слабо выраженных процессов возможно только при

статистической обработке большого количества измерительных данных.

В данной работе представлены результаты измерений спектра атмосферного аэрозоля в диапазоне диаметров частиц от 10 нм до 10 мкм. Благодаря полной автоматизации измерительного процесса получен большой объем измерительных данных, позволяющий изучить динамику и эволюцию спектра. Основное внимание уделяется изучению высокодисперсной ( $d < 0,1$  мкм) и субмикронной ( $d = 0,1-1$  мкм) частей аэрозольного спектра.

### Регистрация спектров

Измерения проводились 13-22 июня 1986 г. на полевой базе ИГА АН СССР Ново-Шихово. База находится в редконаселенной пригородной местности в 35 км от окраины Москвы в западном направлении. Стояла в основном солнечная или малооблачная погода с характерными ночными температурами  $11^{\circ}-17^{\circ}\text{C}$  и с дневными температурами  $20^{\circ}-29^{\circ}\text{C}$ . Давление воздуха изменялось в пределах  $989\pm 1007$  мбар. Дул изменчивый по скорости ветер с направления  $270^{\circ}\pm 30^{\circ}$ . Относительная влажность воздуха в дневное время была невысокая и изменялась в пределах 25%-58%, ночью достигала 100%.

Спектры атмосферного аэрозоля измеряли многоканальным электрическим спектрометром аэрозолей [3], находившимся на открытом воздухе под тентом, входом на высоте 1,2 м. Благодаря параллельному принципу измерения этот спектрометр регистрирует одновременно весь спектр в полном диапазоне размеров. Таким образом, имеется возможность следить за быстрыми изменениями аэрозольного состояния. Спектры регистрировались круглосуточно через каждые 5 минут. В пятиминутном промежутке спектрометр 2 минуты был занят сбором информации (прямым измерением), еще 2 минуты требовалось для обработки данных, печати и записи на МЛ. Каждый полученный спектр представляет собой набор численных концентраций частиц  $N_i$  ( $\text{см}^{-3}$ ) в 12 фракциях, границы которых определяются законом  $d_{i+1} = \sqrt[4]{40} d_i$  и приведены в табл. I.

### Анализ спектров

Статистическому анализу мы подвергали 1660 спектров. Отдельно были обработаны спектры ночного (22.00-5.00) и дневного времени. Были вычислены средние за период измерения фракционные концентрации и их относительные стандартные отклонения. Получены суточные ходы фракционных концентраций

Таблица I

## Фракции электрического спектрометра

| # фракции | Границы фракции |           | Средний размер фракции |        |
|-----------|-----------------|-----------|------------------------|--------|
|           | d (нм)          | λ (нм)    | d (нм)                 | λ (нм) |
| I         | 10,0-17,8       | 5,0-8,9   | 13,3                   | 6,7    |
| 2         | 17,8-31,6       | 8,9-15,8  | 23,7                   | 11,9   |
| 3         | 31,6-56,2       | 15,8-28,1 | 42,2                   | 21,1   |
| 4         | 56,2-100        | 28,1-50,0 | 75,0                   | 38,0   |
| 5         | 100-178         | 50,0-89   | 133                    | 66,7   |
| 6         | 178-316         | 89-158    | 237                    | 119    |
| 7         | 316-562         | 158-284   | 422                    | 211    |
| 8         | 562-1000        | 281-500   | 750                    | 375    |
| 9         | 1000-1780       | 500-890   | 1330                   | 665    |
| 10        | 1780-3160       | 890-1580  | 2370                   | 1185   |
| 11        | 3160-5620       | 1580-2810 | 4220                   | 2110   |
| 12        | 5620-10000      | 2810-5000 | 7500                   | 3750   |

в среднем за весь наблюдаемый период, а также для различных суток.

Большие флуктуации в детальных временных ходах фракционных концентраций не позволяют следить по ним за эволюцией спектра. Более отчетливая информация о ней получается при анализе статистических связей спектра.

Были вычислены нормированные корреляционные функции  $r_{xy}(\tau)$  [4]:

$$r_{xy}(\tau) = \frac{R_{xy}(\tau)}{\sigma_x \sigma_y},$$

где

$$R_{xy}(\tau) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x(t_i) - \bar{x})(y(t_i + \tau) - \bar{y}).$$

$x(t_i)$  и  $y(t_i + \tau)$  здесь обозначают фракционные концентрации в моменты времени  $t_i$  и  $t_i + \tau$ ;  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  — соответствующие средние значения  $x$  и  $y$ :



$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x(t_i),$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y(t_i + \tau),$$

а  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  — соответствующие стандартные отклонения  $x$  и  $y$ .

Временной ход автокорреляционной функции  $r_{xx}(\tau)$  характеризует временную устойчивость данной фракционной концентрации. Несимметричность взаимной корреляционной функции  $r_{xy}(\tau)$  или сдвиг ее максимума от точки  $\tau = 0$  к точке  $\tau = \tau_{x, \max}$  свидетельствует о запаздывании временных ходов концентраций  $x$  и  $y$  относительно друг друга. Величину сдвига  $\tau_{x, \max}$  можно считать характерным временем запаздывания.

#### Спектры аэрозольных частиц и их суточные изменения

Суммарная численная концентрация частиц  $N$  в диапазоне 10 нм до 10 мкм за наблюдаемый период была невысокая и достигала в среднем  $6800 \text{ см}^{-3}$  (варьировалась от  $1200 \text{ см}^{-3}$  до  $64000 \text{ см}^{-3}$ ). Такие концентрации характерны слабо загрязненным местностям. Не было существенного различия между средними концентрациями дневного и ночного времени. В среднем суточном ходе суммарной концентрации частиц (рис. 1А) явно выражены дневной максимум после 14 часов, глубокий послеполуденный минимум после 18 часов и вечерний подъем после 20 часов. Хотя во всех суточных ходах общей концентрации частиц наблюдаются дневной подъем, послеполуденный спад и вечерний подъем, в различные сутки они сдвинуты на 2-4 часа. Это приводит к слабой коррелированности суточных ходов между собой (коэффициент корреляций  $\approx 20\%$ ). Суммарная концентрация частиц  $N$  очень слабо (+8%) скоррелирована с интенсивностью УФ-излучения. В то же время концентрации высокодисперсных фракций  $N_1$  и  $N_2$  имеют наиболее сильную положительную связь (соответственно +36% и +30%) с УФ-излучением. Этим подтверждается важность фотохимических реакций как источника именно самых мелких частиц в атмосфере.

Усредненные спектры атмосферного аэрозоля приведены в табл. 2.

Изменчивость концентраций различных фракций характеризуется величиной относительного стандартного отклонения  $\sigma'$ . Величина  $\sigma'$  складывается из двух компонентов: из изменчивости реального аэрозольного процесса и из ошибок спектромет-

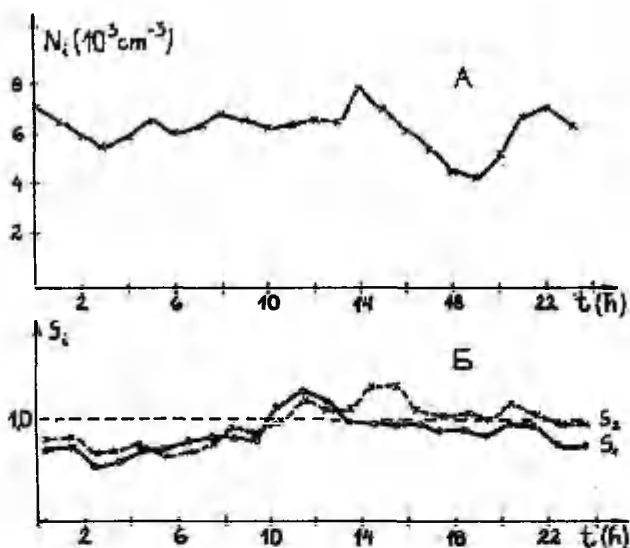


Рис. 1. Средний суточный ход аэрозольных параметров:  
 А — суммарной концентрации частиц  $N$ ,  
 Б — отношений фракционных концентраций  $S_1$  и  $S_2$  ( $S_i = N_i/N_{i+1}$ ).

ра. Можно предполагать, что повышенная вариативность в первых двух фракциях объясняется действием природных источников, а во фракциях, где  $d > 0,3$  мкм, — действием антропогенных источников. Значения  $\delta'$  для крупных фракций маловероятны за счет неточной пока градуировки спектрометра в этой области. Отмечается понижение вариативности ночного спектра по сравнению с дневным.

Усредненные аэрозольные спектры графически изображены на рис. 2. Наблюдается существенное различие формы усредненных спектров дневного и ночного времени. Ночной спектр имеет явно выраженный максимум в третьей фракции ( $d = 32 \pm 56$  нм), в дневном спектре концентрации частиц трех первых фракций практически равны. Пример экстремального дневного спектра (усреднение с 14 по 15 часов 16-го июня) представляет собой убывающую во всем диапазоне функцию.

Форму спектра можно охарактеризовать отношениями кон-

Таблица 2

## Усредненные аэрозольные спектры

| № фракции | Средний диаметр, нм | Средний спектр       |       | Дневной спектр       |       | Ночной спектр        |       |
|-----------|---------------------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|
|           |                     | N(см <sup>-3</sup> ) | δ' *  | N(см <sup>-3</sup> ) | δ' *  | N(см <sup>-3</sup> ) | δ' *  |
| I         | 13,3                | I465                 | I, II | I634                 | I, IO | III3                 | I, 03 |
| 2         | 23,7                | I593                 | 0,75  | I652                 | 0,77  | I469                 | 0,65  |
| 3         | 42,2                | I744                 | 0,6I  | I640                 | 0,60  | I96I                 | 0,6I  |
| 4         | 75                  | II97                 | 0,66  | III4                 | 0,68  | I368                 | 0,60  |
| 5         | I33                 | 626                  | 0,53  | 597                  | 0,58  | 685                  | 0,45  |
| 6         | 237                 | I99                  | 0,62  | I95                  | 0,63  | 209                  | 0,60  |
| 7         | 422                 | 26,3                 | 0,78  | 26,6                 | 0,8I  | 25,6                 | 0,73  |
| 8         | 750                 | 4,38                 | 0,73  | 4,00                 | 0,80  | 5,16                 | 0,60  |
| 9         | I330                | I,96                 | 0,60  | I,79                 | 0,67  | 2,33                 | 0,52  |
| IO        | 2370                | 0,50                 | 0,60  | 0,48                 | 0,54  | 0,55                 | 0,62  |
| II        | 4220                | 0,20                 | 0,65  | 0,20                 | 0,64  | 0,20                 | 0,63  |
| I2        | 7500                | 0,0I                 | 3,07  | 0,02                 | 2,5   | 0,0I                 | 4,3   |

\*  $\delta' = \frac{\delta}{N}$  - коэффициент вариации

концентраций соседних фракций  $S_i = N_i/N_{i+1}$ , так как они менее чувствительны к пространственным неоднородностям аэрозольного поля. Суточный ход  $S_1$  и  $S_2$ , характеризующий изменение высокодисперсной части спектра, изображен на рис. 1Б. В ночное время значения  $S_1$  и  $S_2$  меньше единицы и достигают минимума в интервале времени от 2 до 4 часов ночи. После постоянного роста в утренние часы значения  $S_1$  и  $S_2$  превышают единицу после 10 часов утра. Максимум спектра до этого времени находится в третьей фракции. Начиная с 10.30 до вечера слабо выраженный максимум спектра находится в первой или во второй фракции. В отличие от ходов концентраций  $N_i$  суточные ходы  $S_1$  и  $S_2$  различных дней сходятся друг с другом. Они отражают изменения в аэрозольном состоянии. Минимальные ночные значения, очевидно, совпадают с минимальной мощностью генераторов частиц между 2 и 4 часами ночи. Медленный рост  $S_1$  и  $S_2$  начиная с 5 часов утра отражает повышение генерации частиц природными источниками, вызываемое главным образом солнечным излучением.

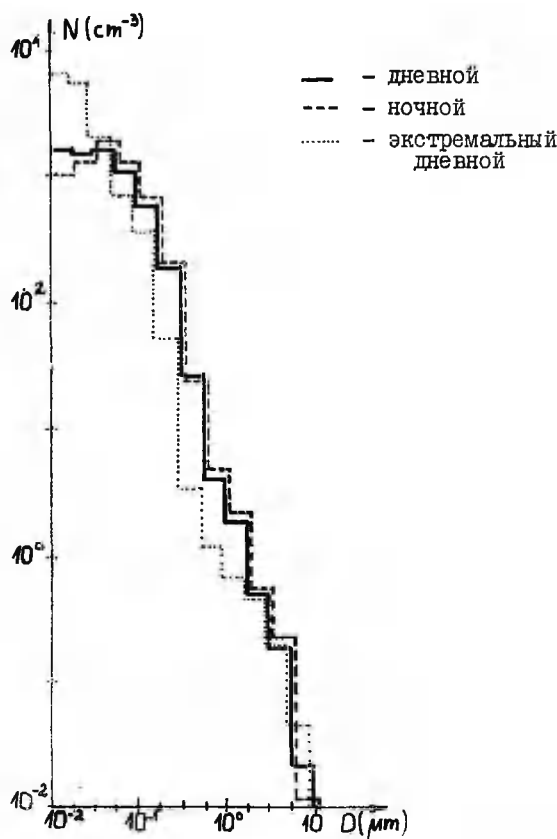


Рис. 2. Усредненные спектры аэрозольных частиц.

#### Устойчивость фракций и трансформация частиц в спектре

С помощью корреляционного анализа оценивались статистические связи между фракциями и характерные времена трансформации частиц с одной части спектра в другую.

В табл. 3 видно, что концентрации соседних фракций сильно скоррелированы друг с другом и связь быстро убывает с удалением фракций.

Время релаксации  $\tau_{кор}$  автокорреляционной функции  $\tau_{N_i N_i}(\tau)$  характеризует устойчивость данной фракционной концентрации во времени в данной точке. На рис. 3 средние  $\tau_{кор}$  графически сравниваются с теоретической оценкой устойчивости атмосфер-

Таблица 3

Коэффициенты корреляции фракционных концентраций

| $N_1$ | $N_2$ | $N_3$ | $N_4$ | $N_5$ | $N_6$ | $N_7$ | $N_8$ | $N_9$ | $N_{10}$ | $N_{11}$ | $N_{12}$ |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|
| +100  |       |       |       |       |       |       |       |       |          |          |          |
| +87   | +100  |       |       |       |       |       |       |       |          |          |          |
| +43   | +67   | +100  |       |       |       |       |       |       |          |          |          |
| +28   | +40   | +85   | +100  |       |       |       |       |       |          |          |          |
| +13   | +17   | +43   | +66   | +100  |       |       |       |       |          |          |          |
| -4    | -5    | +0    | +12   | +77   | +100  |       |       |       |          |          |          |
|       | -14   | -9    | -1    | +42   | +79   | +100  |       |       |          |          |          |
|       |       | +21   | +22   | +46   | +53   | +54   | +100  |       |          |          |          |
|       |       |       | +50   | +64   | +53   | +33   | +82   | +100  |          |          |          |
|       |       |       |       | +58   | +41   | +38   | +53   | +74   | +100     |          |          |
|       |       |       |       |       | +32   | +26   | +43   | +51   | +63      | +100     |          |
|       |       |       |       |       |       | +20   | +33   | +31   | +30      | +69      | +100     |

ного аэрозоля, предложенной Яэнике [1]. Поскольку  $\tau_{\text{кор}}$  является результатом действия всех факторов на месте измерения (включая сам спектрометр), она не совпадает со временем устойчивости аэрозоля  $T$  по Яэнике. Тем не менее заметно большее сходство соответствующих кривых в области высокодисперсного и субмикронного аэрозоля.

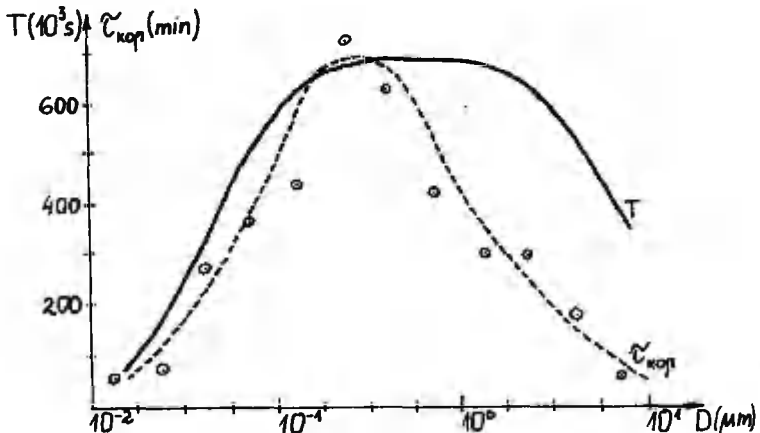


Рис. 3. Зависимость от размера частиц времени устойчивости  $T$  по Яэнике и времени релаксации автокорреляционных функций  $\tau_{\text{кор}}$ .

Расхождение кривых в области крупных частиц говорит о существенно большей роли процессов стока и меньшей устойчивости крупных частиц (по крайней мере, в данной местности), чем это предполагалось в модели Яэники.

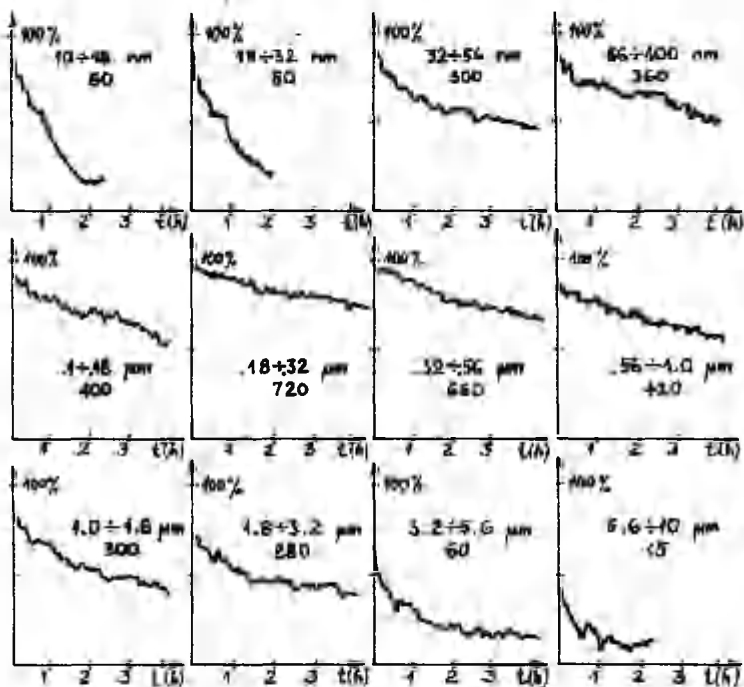


Рис. 4. Автокорреляционные функции  $\gamma_{N,N_L}(\tau)$ .  
Нанесены пределы диаметров частиц и  
времена релаксации (в минутах).

В ходе автокорреляционных функций  $\gamma_{N,N_L}(\tau)$  (рис. 4) можно выделить три характерного временного масштаба: 1) 1-15 минут, в течение которых корреляционные функции быстро падают; 2) 100-120 минут с умеренным наклоном и 3) более 120

минут с очень медленным спадом корреляционных функций. Такое поведение автокорреляционных функций может быть объяснено действием трех типов относительно независимых между собой процессов формирования аэрозольного состояния с соответствующими временами автокорреляции.

Быстрое убывание  $\tau_{N_i N_i}(\tau)$  вызвано мелкомасштабным турбулентным перемешиванием в неоднородном аэрозольном поле. Наибольшая неоднородность — в области крупных фракций, где большую роль играет седиментация, и наименьшая — в области субмикронной части аэрозоля, где аэрозольное состояние наиболее стабильное. В функцию  $\tau_{N_i N_i}(\tau)$  некоторый вклад вносят и погрешности измерения самого спектрометра, но выделить это отдельно в данном случае не представляется возможным.

Второй временной масштаб характеризует крупномасштабную турбулентность и действие ветра, которые "затемняют" процессы генерации и эволюции аэрозоля. Это подтверждается и дальнейшим анализом.

Спектр атмосферного аэрозоля подчиняется постоянному изменению. Источники аэрозоля генерируют высокодисперсные частицы, которые вследствие коагуляции и конденсации трансформируются в другие части спектра. В области крупных частиц происходит постоянный сток частиц. Согласно этому следует ожидать некоторого запаздывания процессов, происходящих в каждой следующей фракции. Оказывается, что такое запаздывание существует, о чем свидетельствует асимметрия функций  $\tau_{N_i N_i}(\tau)$ . Оценка средних времен запаздывания возможна по  $\tau_{N_i N_i}(\tau)$  вычисленным из сглаженных в пределах  $\pm 180$  мин фракционных концентраций. В ходе сглаживания отстраняется действие двух быстрых компонентов корреляционной функции (рис. 4). Быстрые процессы происходят синфазно во всех фракциях, и их следует связывать переносом частиц вследствие турбулентности атмосферы. Оставшийся медленный компонент, по всей вероятности, отражает эволюцию спектра вследствие нуклеации, диффузии, конденсации, коагуляции и седиментации частиц. В табл. 4 приведены значения временных сдвигов между фракциями.

На основе этих данных можно предложить качественную модель эволюции спектра атмосферного аэрозоля в диапазоне от 10 нм до 10 мкм, которая согласуется с данными других авторов [5-9]. В диапазоне двух первых фракций ( $d = 10 \pm 32$  нм) происходит генерация аэрозольных частиц, связанная с нуклеацией и конденсацией паров. Концентрации частиц в этих двух

Таблица 4

Время запаздывания между фракциями по  
усредненным ( $\pm 180$  мин) спектрам

| № фракции | Средний диаметр (нм) | № запаздывающей фракции | Средний диаметр запаздывающей фракции (нм) | Среднее время запаздывания $t_{y-x}$ |
|-----------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1         | 13,3                 | 2                       | 23,7                                       | 10 мин                               |
| 2         | 23,7                 | 3                       | 42,2                                       | 1 ч 30 мин                           |
| 3         | 42,3                 | 4                       | 75                                         | 35 мин                               |
| 4         | 75                   | 5                       | 133                                        | 30 мин                               |
| 5         | 133                  | 6                       | 237                                        | 1 ч 45 мин                           |
| 6         | 237                  | 7                       | 422                                        | 3 ч 30 мин                           |
| 7         | 422                  | 8                       | 750                                        | 2 часа                               |
| I         | 13,3                 | 6                       | 237                                        | 5 часов                              |

фракциях изменяются почти синхронно: время запаздывания второй фракции относительно первой  $t_{2-1} \approx 10$  мин. Эта часть спектра совпадает по размеру с "модой" нуклеации модели Уитби и сотр. [5]. Частицы третьей до пятой фракции ( $d = 32 \pm 180$  нм) представляют собой относительно самостоятельную составляющую спектра ("моду" аккумуляции по Уитби), слабо связанную с "модой" нуклеации; время запаздывания  $t_{3-2} \approx 90$  мин. Рост частиц внутри этой составляющей происходит в основном гетерогенной конденсацией и в меньшей мере коагуляцией. Время запаздывания внутри составляющей  $t_{4-3} \approx 30$  мин. Основная часть аэрозольных частиц, появившихся в "моду" нуклеации, прилипает к частицам больших размеров, не вызывая при этом особых изменений в концентрациях крупных фракций. Только маленькая доля частиц проходит все ступени размеров и достигает до субмикронной области, изменяя ее состояние. Изменения, происходящие в двух первых фракциях, отражаются через 5 часов в шестой фракции и еще через 3 часа 30 минут - в седьмой фракции. Отрицательное время запаздывания  $t_{8-7}$  можно приписать действию антропогенных источников частиц.

### Заключение

На основе обработки информации, полученной измерениями спектра атмосферного аэрозоля 13-21 июня 1986 г. в Ново-Шихово, можно сделать следующие выводы.



Мгновенные значения фракционных концентраций в спектре атмосферного аэрозоля сильно флуктуируют под действием постоянного турбулентного перемешивания воздуха, находящегося в разных локальных условиях генерации частиц. Суточные изменения аэрозольной ситуации атмосферы наилучшим образом выражаются в изменении формы аэрозольного спектра.

Устойчивость аэрозоля, характеризуемая временем релаксации автокорреляционной функции, зависит от размера частиц и является наибольшей ( $\tau_{\text{кор}} = 10 \pm 12$  часов) в промежутке диаметров  $0,2 \pm 0,6$  мкм.

Эволюция спектра под действием аэрозольных процессов (диффузия, конденсация, коагуляция и т.п.) скрыта и ее можно обнаружить только после исключения действия турбулентности.

Анализ характерных времен запаздывания процессов в последующих фракциях показывает, что можно отличать различные по механизму возникновения и роста частиц области спектра. По размерам частиц эти области совпадают с "модами" нуклеации и аккумуляции модели Уитби. В форме спектра аэрозоля его тонкая структура не отражается.

Выбор необходимой частоты регистрации спектра атмосферного аэрозоля зависит от поставленной цели. Для достоверного определения формы спектра достаточно регистрировать спектр через 1-2 часа (время убывания автокорреляционных функций до уровня 50%). Для выяснения же физических процессов, происходящих в аэрозоле, необходимо иметь достаточное для статистической обработки количество измерительных данных. Интервалы между измерениями не должны превышать характерные времена самых быстрых процессов в атмосфере.

Авторы выражают благодарность И.Я. Сергееву за организацию экспедиции и за предоставление метеорологических данных, а также А.Рейнарту и другим сотрудникам АЭЛ, помогавшим в сборе и обработке измерительных данных.

#### Литература

1. Jaenicke R. Our knowledge about the atmospheric aerosol // Eleventh Int. Conf. on Atmospheric Aerosols, Condensation and Ice Nuclei. - Budapest, 1984. - Pre-print V. 1. - P. 99-107.

2. Смеркалов В.А. Аппроксимация среднего распределения аэрозольных частиц по размерам // Изв. АН СССР, ФАО. - 1984. - Т. 20, № 4. - С. 317-321.
3. Мирме А.А. Гранулометр аэрозоля на линии с мини-ЭВМ "Электроника ДЭ-28" // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1982. - Вып. 631. - С. III-II18.
4. Казакевич Д.И. Основы теории случайных функций и ее применение в гидрометеорологии. - Л.: Гидрометеоиздат, 1977. - 318 с.
5. Whitby K.T., Husar R.B., Liu B.Y.H. The aerosol size distribution of Los Angeles Smog // J. Colloid Interface Sci. - 1972. - Vol. 39, N 1. - P. 177-204.
6. Seigneur C. et al. Simulation of aerosol dynamics: A comparative review of mathematical models // Aerosol Sci. Technol. - 1986. - N 2. - P. 205-222.
7. Majerowicz A., Wagner P.E. The influence of Brownian coagulation on the size distributions of atmospheric aerosols // Eleventh Int. Conf. on Atmospheric Aerosols, Condensation and Ice Nuclei. - Budapest, 1984. - Preprint V. 1. - P. 63-67.
8. Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. - Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. - 365 с.
9. Розенберг Г.В. Кинетическая модель обезвоженного тонкодисперсного аэрозоля тропосферы // Изв. АН СССР, ФАО. - 1983. - Т. 19, № 3. - С. 241-254.

# THE DYNAMICS OF THE NEAR GROUND ATMOSPHERIC AEROSOL SPECTRA

A. Mirme, Ü. Kikas, E. Tamme

## S u m m a r y

The paper deals with the results of the observations of atmospheric aerosol carried out by means of the high-speed spectrometer of Tartu University in summer 1986 near Moscow.

Aerosol spectra are presented by number concentrations in 12 fractions covering the range of particle diameter from 10 nm to 10  $\mu$ m.

In order to turn out the daily mutations it is proposed to characterise the aerosol process by the relations of the concentrations of the neighbouring fractions (Fig. 1). The high dispersion aerosol generation due to UV radiation is pointed out.

The statistical relations of aerosol spectrum in time are described by means of autocorrelation and crosscorrelation functions. The relaxation times of the autocorrelation functions are compared to the residence times by Jaenicke (Fig. 3). The crosscorrelation functions indicate the aerosol process to be composite of the processes of three kinds, the first two are almost synchronous over the spectrum and are explained to be caused by the turbulence of air and wind.

The third one is considered to be the aerosol generation and transformation processes. In order to characterise the speed of the aerosol transformation the delay times between the variations of the fraction concentrations are estimated.

The results are in accordance with the two-mode model of atmospheric aerosol.

# КОРОННЫЙ РАЗРЯД КАК ГЕНЕРАТОР МОНОДИСПЕРСНОГО АЭРОЗОЛЯ НАНОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

Б.И. Тамм, А.А. Мирме, Ю.Э. Кикас

## Введение

Возникновение аэрозольных частиц в коронном разряде известно давно [1, 2], но их спектр размеров и физико-химическая природа мало изучены. Причиной является слабая развитость методов и средств измерения спектра частиц в начальной части нанометрового диапазона размеров (диаметр частиц  $d \approx (1...20 \text{ нм})$ ), куда относятся возникающие в коронном разряде частицы. Цель настоящей работы – исследование закономерностей эволюции спектра этих частиц. Преследуется и прикладная цель – выяснить возможность использования "коронных" аэрозолей в роли калибровочных в указанном диапазоне размеров, где пока такие аэрозоли практически отсутствуют.

## Схема эксперимента

Экспериментальная установка схематически изображена на рис. 1. Униполярный коронный разряд создавался в разряднике I в промежутке острие-цилиндр. В данной работе использовано острие из олова (Sn), но аналогичные результаты были получены и с остриями из других металлов (Pt, Fe). Коронный ток регулировался в пределах 1–40 мкА подбором напряжения  $U_k$  и контролировался микроамперметром.

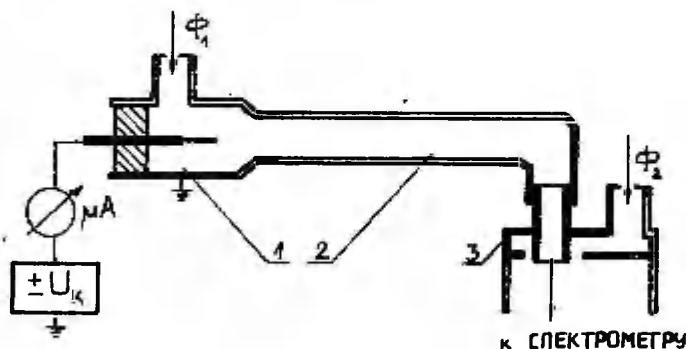


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Через разрядник продувался отфильтрованный высокоэффективным волокнистым фильтром воздух (расход  $\Phi_1$ ). Воздух с продуктами коронного разряда направлялся в цилиндрическую камеру выдержки 2. Использовались камеры двух различных конфигураций (табл. I), время выдержки регулировалось изменением расхода  $\Phi_1$ .

Таблица I

| Конфигурация | Материал стенок камеры | Диаметр (см) | Длина (см) | Объем (см <sup>3</sup> ) |
|--------------|------------------------|--------------|------------|--------------------------|
| I            | алюминий               | 2,4          | 60         | 280                      |
| П            | полихлорвинил          | 0,6          | 200        | 60                       |

Перед вводом в спектрометр аэрозоль в разбавителе 3 смешивался отфильтрованным воздухом (расход  $\Phi_2$ ) для прекращения дальнейшего изменения спектра частиц и доведения общего расхода до требуемого спектрометром значения.

#### Измерение спектра частиц

Для измерения спектра аэрозольных частиц нанометрового диапазона нами был использован электрический аэрозольный спектрометр Тартуского университета [3]. Его номинальный предел измерения 10 нм...10 мкм по диаметру частиц оказался непригодным, и спектрометр пришлось модифицировать. Мы использовали только один измерительный конденсатор (с диффузионным зарядником). Уменьшением напряжения на ускоряющем электроде были достигнуты пределы измерения (2,4...17,8) нм и (0,7...5,6) нм. В электрическом спектрометре частицы измеряемого аэрозоля заряжаются в коронном заряднике легкими ионами воздуха. Так как ионы зарядника попадают в начальный участок предела (0,7...5,6) нм, реальной нижней границей измерения оказалось 1,8 нм. У этой границы пришлось ввести эмпирическую поправку на искажающее действие ионов.

Спектр частиц вычислялся обычным методом наименьших квадратов [4] с помощью аппаратной матрицы, вычисленной теоретически по формуле, приведенной в работе [5]. При определении матрицы конструктивные параметры спектра считались известными, размер частиц и их электрическая подвижность связывались при помощи формулы Милликена. Считалось, что частицы приобретают в заряднике спектрометра максимально один элементарный заряд, вероятность зарядки частицы вычислена М. Ноппелем по теории Фукса [6] с учетом формулы Сальма [7].

и с использованием параметров ионов из статьи [8].

Действие объемного заряда ионов зарядника учитывалось по определенному экспериментально расширению записи ионов зарядника по сравнению с записью аэроионов малой концентрации, введенных снаружи при выключенном собственном заряднике. Диффузионные потери частиц на станки входного устройства спектрометра не были учтены, т.к. они имеют для нижней границы диапазона размеров величину  $\approx 20\%$  и быстро падают с увеличением размера частиц.

Крутая зависимость подвижности частиц от их диаметра в данной области размеров позволила использовать повышенную по сравнению с номинальной разрешающую способность. Указанный выше реальный диапазон измерения был разбит на восемь фракций равномерно по логарифмической шкале. Границы фракций (в нм) получились 1,8; 2,4; 3,2; 4,2; 5,6; 7,5; 10; 13 и 18.

Специально исследовался вопрос о возможном генерировании частиц в коронном заряднике спектрометра. При подаче отфильтрованного воздуха на вход спектрометра фракционные численные концентрации в вычисленном спектре ( $100 \dots 200 \text{ см}^{-3}$ ) оказались в пределах погрешности измерения. Только в первой фракции (1,8...2,4 нм по диаметру) наблюдалась повышенная концентрация частиц. Это может быть вызвано смещением режима зарядника (отсутствует поглощение ионов частицами), но может быть и следом очень "молодых" частиц зарядника.

#### Результаты экспериментов

Аэрозоль, генерируемый системой разрядник - камера, оказался моодисперсным с геометрическим стандартным отклонением  $\sigma_g \approx 1,2 \dots 1,3$ . Остальные два параметра спектра - средний диаметр и численная концентрация частиц - явно зависят от режимных параметров системы. Наиболее наглядным оказалось представление результатов в виде зависимости среднего диаметра и производительности (суммарного числа генерируемых частиц в секунду) от силы коронного тока и времени выдержки (табл. 2). Производительность вычислялась как произведение суммы измеренных фракционных концентраций на суммарный расход ( $\Phi_1 + \Phi_2$ ).

Анализ приведенных в таблице 2 данных показывает, что в случае отрицательной короны производительность  $N$  линейно зависит от силы тока короны  $I_-$  и почти не зависит от времени выдержки

$$N \sim I_- \quad (I)$$

Таблица 2

Зависимость производительности  $N$  и диаметра  $d$  частиц от времени выдержки  $T$  (расхода воздуха  $\Phi_I$ ) и силы тока  $I$

А. Отрицательная корона, конфигурация I

| $\Phi_I$ (см <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup> ) | 44                                      |             | 22                                      |             | 11                                      |             |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|-----------------------------------------|-------------|-----------------------------------------|-------------|
| $T$ (с)                                      | 6,3                                     |             | 12,5                                    |             | 25                                      |             |
| $I$ (мкА)                                    | $N \cdot 10^{-7}$<br>(с <sup>-1</sup> ) | $d$<br>(нм) | $N \cdot 10^{-7}$<br>(с <sup>-1</sup> ) | $d$<br>(нм) | $N \cdot 10^{-7}$<br>(с <sup>-1</sup> ) | $d$<br>(нм) |
| 2                                            | -                                       | -           | 3,7                                     | 2,0         | 3,2                                     | 3,7         |
| 4                                            | -                                       | 1,8         | 7,4                                     | 2,9         | 7,2                                     | 5,7         |
| 10                                           | 22                                      | 2,4         | -                                       | -           | -                                       | -           |
| 13                                           | 31                                      | 2,8         | -                                       | -           | 25                                      | 9,0         |
| 24                                           | 45                                      | 3,6         | -                                       | -           | 32                                      | 14,5        |
| 36                                           | 64                                      | 4,2         | 46                                      | 7,5         | 46                                      | 18,0        |

Б. Отрицательная корона, конфигурация II

| $I$ (мкА)                                                   | $N \cdot 10^{-7}$ (с <sup>-1</sup> ) | $d$ (нм) |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| $\Phi_I = 44$ см <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup> $T = 1,35$ с |                                      |          |
| 19                                                          | -                                    | 2        |
| 30                                                          | 19                                   | 3,0      |
| 36                                                          | 28                                   | 3,5      |
| 41                                                          | 36                                   | 3,9      |

$\Phi_I = 11$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>     $T = 5,4$  с

|    |     |      |
|----|-----|------|
| 1  | -   | 2    |
| 2  | 1,7 | 3,5  |
| 4  | 5,6 | 4,9  |
| 9  | 22  | 9,0  |
| 14 | 36  | 10,0 |
| 25 | 48  | 11,0 |
| 30 | 48  | 12,5 |
| 39 | 56  | 14,5 |

В. Положительная корона, конфигурация II

| $I$ (мкА)                                                  | $N \cdot 10^{-7}$ (с <sup>-1</sup> ) | $d$ (нм) |
|------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| $\Phi_I = 11$ см <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup> $T = 5,4$ с |                                      |          |
| 4                                                          | 1,0                                  | 2,9      |
| 9                                                          | 6,1                                  | 4,1      |
| 14                                                         | 18,4                                 | 8,5      |
| 19                                                         | 36,0                                 | 10,0     |
| 24                                                         | 52,0                                 | 13,0     |

Отклонения от закона (I) хорошо объясняются диффузионными потерями на стенки камеры. Зависимость диаметра частиц  $d$  от режимных параметров имеет более сложный характер и хорошо согласуется с законом

$$d \sim T \cdot \sqrt{I_-}, \quad (2)$$

где  $T$  — среднее время выдержки. Оказывается, что коэффициент пропорциональности в (2) зависит от конфигурации камеры. В данном случае для конфигураций I и II (табл. I) он отличается, примерно, в четыре раза.

Результатов экспериментов с положительной короной меньше (табл. 2B), но и по ним видно, что здесь зависимости несколько иные:

$$N \sim I_+^2 \quad \text{и} \quad (3)$$

$$d \sim T \cdot I_+. \quad (4)$$

Во всех случаях доля заряженных частиц оказалась малой и сравнимой с долей заряженных частиц при биполярной равновесной зарядке.

Порог генерации частиц по току короны не был обнаружен. С уменьшением тока средний размер частиц уменьшился настолько, что частицы становились неразличимыми на фоне собственных ионов зарядника спектрометра, но никакого резкого изменения их концентрации замечено не было.

Приведем здесь еще некоторые побочные результаты измерения и один довольно интересный вывод.

Интерес представляют результаты исследования лабораторного воздуха. В спектре частиц здесь наблюдается минимум при диаметре около 5 нм (фракционные концентрации порядка  $500 \text{ см}^{-3}$ ). Отмечаются большие временные изменения концентрации аэрозоля, особенно в области наименьших размеров. Эти изменения, вероятно, объясняются флуктуациями процессов генерации и коагуляционного роста частиц.

Результаты наших экспериментов подтвердили (в пределах ошибок измерения) отсутствие в воздухе ионов с подвижностью выше  $2 \text{ см}^2 \cdot \text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ , хотя, наверно, нейтральные частицы эквивалентного размера существуют. Отсюда вытекает принципиальное ограничение электрического метода измерения размеров частиц



аэрозоля, требующего обязательного присоединения к частице легкого иона. Результирующая частица не может быть "меньше" легкого иона.

### Обсуждение результатов

Построим модель процесса на основе полученных закономерностей (1), (2), (3) и (4).

Независимость производительности от времени выдержки говорит о конденсационном механизме роста частиц. Характерным для конденсационного аэрозоля также является малая ширина спектра частиц ( $\delta_{\beta} \approx 1,2$ ).

Коагуляция как основной механизм роста частиц отвергается тем, что этот рост не сопровождается резким уменьшением числа частиц. К тому же малая ширина спектра не характерна сильно скоагулированному аэрозолю.

Известно, что изменение диаметра частиц при конденсации на них пара происходит по закону:

$$\frac{dd}{dt} \sim \frac{A(t)}{d}. \quad (5)$$

Здесь принято, что давление насыщающего пара у поверхности частицы равно нулю, а давление вдали пропорционально концентрации пара  $A$ . Предположим, что эта концентрация убывает по закону:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-t/\tau}, \quad (6)$$

где  $\tau$  - некоторая эквивалентная постоянная времени.

Пусть коронный разряд производит за единицу времени  $B$  молекул пара, тогда  $A_0 = B/\Phi_1$ , где  $\Phi_1$  - расход воздуха, и

$$\frac{dd}{dt} \sim \frac{1}{d} \cdot \frac{B}{\Phi_1} \cdot e^{-t/\tau}. \quad (7)$$

После интегрирования и извлечения квадратного корня получим:

$$d(t) = \sqrt{K \cdot \frac{B}{\Phi_1} \cdot \tau (1 - e^{-t/\tau})}. \quad (8)$$

Здесь принято  $d(0) = 0$ , и коэффициент пропорциональности обозначен через  $K$ . В эксперименте размер частиц был опреде-

лен через время выдержки  $T$ , которое связано с  $\Phi_I$  при помощи объема выдержки  $V$  (см. табл. I):

$$\Phi_I = V/T.$$

Получим:

$$d = \sqrt{k \cdot \frac{B}{V} \cdot \frac{\tau}{T} (1 - e^{-T/\tau})} \cdot T. \quad (9)$$

При малых  $T/\tau$  выражение (9) примет вид:

$$d = \sqrt{k \cdot \frac{B}{V}} \cdot T. \quad (10)$$

Если предположить, что число зародышей будущих частиц и масса пара, производимые в единицу времени, оба пропорциональны силе тока короны, т.е.

$$N \sim I \quad \text{и} \quad B \sim I, \quad (11)$$

то формула (10) согласуется с экспериментальными зависимостями (1) и (2) для отрицательной короны. Если же предположить, что

$$N \sim I^2 \quad \text{и} \quad B \sim I^2, \quad (12)$$

то описывается случай положительной короны (экспериментальные формулы (3), (4)).

Зависимость вида функций  $N=N(I)$  и  $B=B(I)$  от полярности короны объясняется различием физической природы разряда при различных полярностях. Отрицательная корона имеет импульсный характер с почти постоянными амплитудой и длительностью импульса тока. Увеличение среднего значения силы тока достигается пропорциональным увеличением частоты повторения импульсов. Это объясняет пропорциональность продукции пара среднему значению силы тока. Положительный коронный разряд - непрерывное во времени явление. Детальное объяснение вида функций (12) при этом, также как и зависимости продукции пара от амплитуды импульса тока при отрицательной короне, не является задачей данного исследования.

Сравнивая табл. 2Б и 2В при одной и той же скорости

воздуха, заметим, что соотношение между производительностью и диаметром в них одинаково. Это возможно, если  $N \sim \delta$ , т.е. знак короны не влияет на пропорциональность между числом ядер и количеством пара. Это говорит о том, что ядра возникают из произведенного коронным разрядом пара.

Осталось объяснить влияние конфигурации камеры выдержки на коэффициент пропорциональности в формуле (2) для среднего диаметра частиц  $\bar{d}$ . Из формулы (10) видно, что отношение значений этого коэффициента для двух конфигураций должно быть равным квадратному корню отношения объемов выдержки. Из табл. I получим:  $\sqrt{V_I/V_{II}} = 2,16$ . Отличие полученной оценки отношения коэффициентов от экспериментального значения не объясняется ошибками опыта. Также не удалось получить оценки  $\zeta$ , что позволило бы оценить коэффициент диффузии частиц постулируемого пара и тем самым судить о его природе. Все это подсказывает необходимость уточнения модели явления и проведения дальнейших экспериментальных исследований.

### Заключение

Построенная модель процесса генерирования аэрозольных частиц в коронном разряде хорошо описывает найденные в эксперименте общие закономерности явления. Многие детали требуют дальнейшего исследования.

Простая возможность регулирования среднего размера и хорошая воспроизводимость спектра частиц позволяют использовать коронный разряд как генератор калибровочного аэрозоля нанометрового диапазона.

### Литература

1. Nolan P.J., O'Toole C.P.J. The condensation nuclei produced by point discharge // *Geofisica pura e applicata*. - 1959. - Vol. 42. - P. 117-126.
2. Загайнов В.А. и др. Исследование образования высокодисперсных аэрозольных частиц в коронном разряде // Тез. докл. У всесоюз. конф. "Аэрозоли и их применение в народном хозяйстве". - М., 1987. - Т. I. - С. 37.
3. Мирме А.А., Тамм Э.И., Таммет Х.Ф. Электрогранулометр аэрозольных частиц с широким пределом измерения // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1981. - Вып. 588. - С.84-92.

4. Таммет Х.Ф., Мирме А.А., Тамм Э.И. К проблеме электрического анализа аэрозолей // Труды ИЭМ. - М., 1983. - Вып. 30(104). - С. 122-136.
5. Таммет Х.Ф. Об электрической гранулометрии аэрозолей // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1975. - Вып. 348. - С. 30-33.
6. Фукс Н.А. О стационарном распределении зарядов аэрозольных частиц в биполярно ионизированной атмосфере // Изв. АН СССР. Сер. геофиз. - 1964. - № 4. - С. 579-586.
7. Сальм Я.Й. Об униполярной зарядке первоначально заряженного аэрозоля // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1977. - Вып. 443. - С. 57-61.
8. Hussein A. et al. Bipolar diffusion charging of aerosol particles. I: Experimental results within the diameter range 4-30 nm // J. Aerosol Sci. - 1983. - Vol. 14, N 5. - P. 671-677.

#### CORONA DISCHARGE AS A GENERATOR OF MONODISPERSE AEROSOLS IN THE NANOMETER RANGE

E. Tamm, A. Mirme, Ü. Kikas

#### S u m m a r y

The paper deals with the results of the examinations of aerosols generated by corona discharge. The spectra of aerosols have been measured by means of the electrical aerosol spectrometer of Tartu University modified to measure in the particle diameter range of 1.8 to 18 nm.

The amount of generated matter per second occurs to be the function of the corona current only. This function depends on the polarity of corona. The growth of particles is the result of the condensation of the matter on the nuclei, the number of what is directly proportional to the generated matter.

It makes possible to use the corona discharge as the stable, wellcontrolled generator of monodisperse aerosol in the range of the particle diameter from the nanometer to tens nanometers.

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УЛАВЛИВАНИЯ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ОТРАБОТАВШИМИ ВОЛОКНИСТЫМИ ФИЛЬТРАМИ

В.Б. Тамме

Волокнистые фильтрующие материалы ФП (фильтры Петрянова) применяются во многих отраслях народного хозяйства и в медицине в целях уменьшения пылесодержания и бактерицидного загрязнения воздуха [1]. В связи с тем, что зачастую фильтры ФП в составе воздушных кондиционеров не обеспечивают требуемой (стандартизированной) конечной чистоты воздуха при длительной эксплуатации, в работе [2] был предложен один из способов электростатического дополнения их.

В данной работе, являющейся по существу продолжением [2], приведены новые результаты исследований сильно загрязненного атмосферной пылью фильтрующего материала ФПП-15-1,5.

### Объекты исследования и методика проведения эксперимента

Среда исследования представляет собой поток профильтрованного воздуха с линейной скоростью 4 см/с, относительной влажностью 53%, в котором определены суммарная и фракционная счетные концентрации аэрозольных частиц и полярная плотность электрического заряда.

Объектом исследования служил образец отработавшего свой срок фильтра из ткани ФПП-15-1,5 с площадью 36 см<sup>2</sup>, запыленностью 630 г/м<sup>2</sup> и эффективностью  $\eta = 70\%$  улавливания незаряженных аэрозольных частиц (по диаметру  $d \geq 0,5$  мкм). Эффективность того же материала в новом виде по паспорту составляет 99,9%

Методика эксперимента, а также опытная установка подробно описаны в [2]. Для проведения опытов с заполненным атмосферной пылью фильтром ФП собран соответствующий стенд. Основной частью стенда является тест-камера для моделирования различных схем фильтрации.

Камера состоит из зоны разбавления и перемешивания, зоны зарядки аэрозоля и зоны фильтрации аэрозоля. В зону зарядки вставляются поочередно диффузионный и ударный зарядники для обеспечения зарядки соответственно субмикронных ( $d \leq 0,5$  мкм)

и крупных ( $d \geq 0,5$  мкм) частиц. В зарядках поддерживается параметр зарядки  $n_0 t = \int n dt$  ( $n$  - концентрация ионов,  $t$  - время пребывания частицы в зоне зарядки) в пределах  $10^5 - 10^9$  с/см<sup>3</sup>, что должно давать частицам с  $d = 0,14 - 0,17$  мкм (т.е. частицам, имеющим наибольший проскок через фильтр ФПП-15-1,5) электрическую подвижность порядка  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/В·с.

Для создания высоковольтного электростатического поля на месте расположения фильтра в зону фильтрации вставляют ячейку с фильтром на изоляторе и с электродами сетками.

В опытах для определения эффективности улавливания униполярно заряженных субмикронных частиц ( $d \leq 0,5$  мкм) в качестве источника аэрозоля использовали компрессорный воздух, частично очищенный при помощи циклона. Гистограмма распределения частиц в этом воздухе (при работающем компрессоре) приведена в [2]. Содержание частиц  $d \geq 0,5$  мкм не превышало 0,1% от общей счетной концентрации. Суммарная начальная концентрация перед фильтрацией составляла  $8200$  см<sup>-3</sup>. В качестве дополнительного источника аэрозоля для получения частиц с  $d \geq 0,5$  мкм использовали барботажный генератор, характеристики которого приведены в [2].

Измерение счетной концентрации дисперсной фазы аэрозоля в профильтрованном воздухе с размерами частиц  $0,2 - 1$  мкм осуществлялось лазерным аэрозольным спектрометром ИИ-КОГ-0,2-001, а для частиц с размерами  $0,5 - 10$  мкм - фотоэлектрическим счетчиком аэрозолей типа АЗ-5. Погрешность измерения составляла не более 20%.

Исследовали динамику проскока через фильтр униполярно (положительно) заряженных аэрозольных частиц в зависимости от напряженности поляризующего фильтр электрического поля. Направления электрического поля и линейной скорости фильтрации совпадали.

Для субмикронных частиц ( $d \leq 0,5$  мкм) наряду с суммарным проскоком определялись и фракционные проскоки в интервалах размеров  $0,2 - 0,3$ ;  $0,3 - 0,4$ ;  $0,4 - 0,5$  мкм. Для получения более достоверных данных измерения повторялись 3-4 раза. Средние значения измеренных величин приведены на рис. 1.

Суммарные проскоки на рис. 1 представлены сплошными кривыми, а фракционные - в виде гистограммы, соответственно для различных напряженностей поля.

Измерение полярной плотности электрического заряда в профильтрованном воздухе осуществлялось с помощью счетчика аэроионов типа САИ ТГУ [3] при предельной подвижности  $K_0 =$

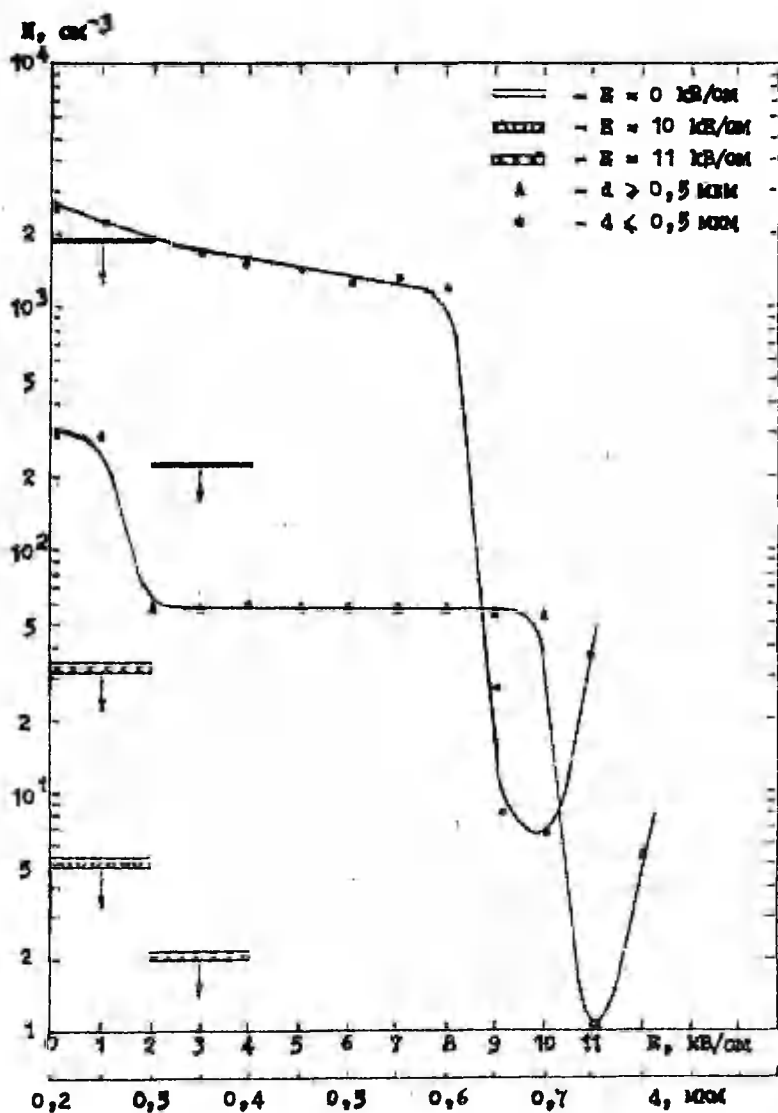


Рис. 1. Зависимости суммарного и фракционного проскоков униполярно заряженных частиц от напряженности поляризирующего фильтра электрического поля.

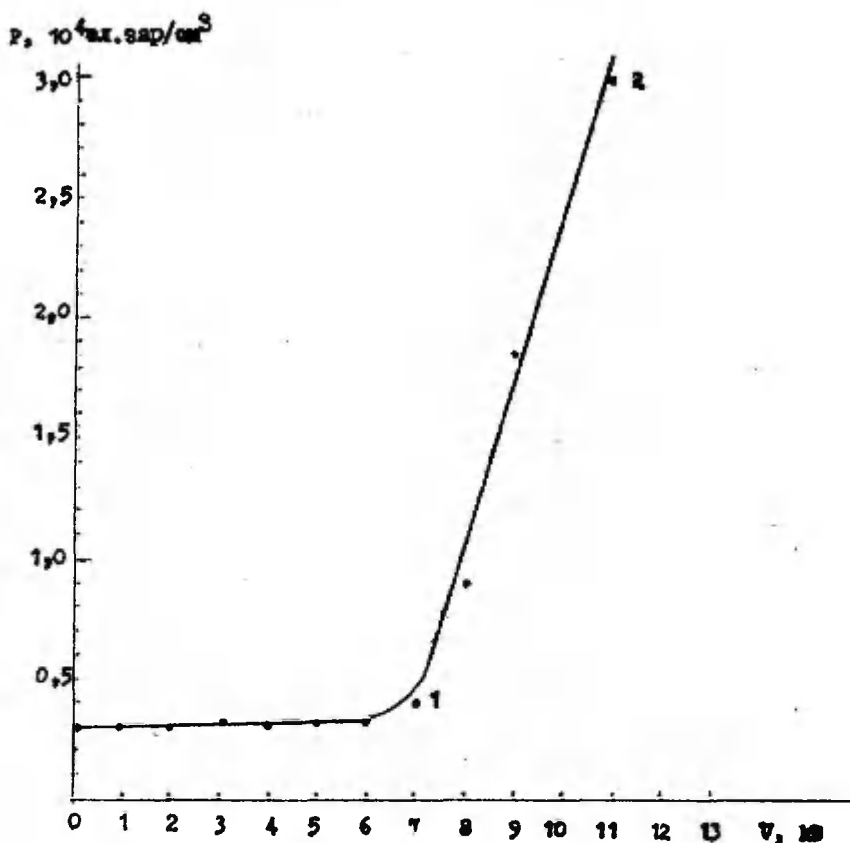


Рис. 2. Зависимость степени ионизации профильтрованного воздуха от напряжения на зарядниках аэрозоля.

$= 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  с объемным расходом воздуха счетчика  $\Phi = 450 \text{ см}^3/\text{с}$ .

Исследовалась зависимость степени ионизации профильтрованного воздуха от напряжения на коронирующих частях зарядников аэрозоля. Результаты измерения приведены на рис. 2.

#### Обсуждение результатов

I. Из графиков на рис. 1 видно, что существуют определенные минимумы проскока униполярно заряженных частиц как для субмикронных ( $d \gg 0,5 \text{ мкм}$ ), так и для крупных частиц



( $d \leq 0,5$  мкм) при разных значениях напряженности электрического поля, поляризующего фильтр. Следовательно, с помощью электрического поля и зарядки частиц удастся существенно повысить эффективность отработавших фильтров ФП, тем самым повышая время их эксплуатации.

2. В условиях минимального проскока наблюдается полное исчезновение частиц в интервале размеров 0,3–0,4 и 0,4–0,5 мкм (см. рис. 1), т.е. для некоторых размеров процесс фильтрации униполярно заряженного аэрозоля достигает 100%-ной эффективности, хотя суммарная эффективность для частиц  $d \leq 0,5$  мкм ниже.

3. Из графика на рис. 2 следует, что профильтрованный воздух является тем более ионизированным, чем выше напряжение на зарядниках аэрозоля. Крутой подъем графика, начиная с точки 1 до 2 на рис. 2, свидетельствует о том, что начинается коронирование фильтрующего материала за счет осаждения заряженного аэрозоля.

4. При минимальном проскоке униполярно заряженных аэрозольных частиц через фильтр полярная плотность электрического заряда в профильтрованном воздухе не превышает  $10^3$ – $10^4$  эл. заряда в см<sup>3</sup>, т.е. находится на том же уровне, что и у общеизвестных бытовых ионизаторов для аэроионизаций жилых и рабочих помещений [4, 5].

### Литература

1. Петрянов И.В. и др. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. – Л.: Знание, 1968. – 89 с.
2. Тамме В.Б. К использованию электростатических эффектов в процессе фильтрации аэрозолей волокнистыми фильтрами // Уч. зап. Тарт. ун-та. – 1984. – Вып. 669. – С. 53–62.
3. Таммет Х.Ф. Счетчик аэроионов САИ-ТИУ-66 // Уч. зап. Тарт. ун-та. – 1970. – Вып. 240. – С. 157.

# ENHANCEMENT OF THE FILTERING EFFICIENCY OF AEROSOL PARTICLES BY DUST-FILLED FABRIC FILTERS

V. Tamme

## S u m m a r y

The paper discusses the study of a sample of the dust-filled Petryanoff filter used for a year in air cleaning equipment. In this study, the efficiency of penetration of corona-charged dust particles through a filter in external electric field is measured. The number of dust particles, which penetrates the filter, is shown in Fig. 1 as a function of an external electric field, whose direction coincides with the direction of moving air during filtration. It has been found out that the penetration on curves has different minimums for dust particles ( $\leq 0.5 \mu\text{m}$  dia.) and ( $\geq 0.5 \mu\text{m}$  dia.). Besides an air ionisation after cleaning has been measured also.

It appears that the level of ionisation is the same to produce consumer air ionisers for medical purposes.

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АНТРОПОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ И ИХ ОЧИСТИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРЫ ПОДВИЖНОСТЕЙ ЛЕГКИХ АЭРОИОНОВ

Р.Э. Приyman, Л.Д. Виснапуу, Т.М. Парте

Многие летучие органические соединения растительного происхождения способствуют трансформации различного рода загрязняющих веществ антропогенного происхождения в воздухе. Зеленые насаждения в городах, населенных пунктах, на территориях промышленных предприятий преследует такую цель. Представляет интерес, в какой мере фитоорганические соединения и многообразные антропогенные загрязняющие вещества при физико-химических процессах в воздушной среде влияют на спектры подвижностей легких аэроионов, так как спектрометрия подвижности аэроионов может служить индикатором загрязненности воздуха [1].

В данной работе приведены и рассмотрены спектры подвижностей легких аэроионов в присутствии некоторых загрязнителей. Спектры определяли в специальном закрытом помещении объемом 60 м<sup>3</sup>, пол которого покрыт керамическими плитами, а стены и потолок окрашены пентафталевыми красками, не адсорбирующими и не выделяющими в воздух примесей. Для измерений использовали аппаратуру, описанную в работах [2-3]. Спектры автоматически регистрировали и обрабатывали на ЭВМ "Искра-226" по программе, составленной Х.Ф. Тамметом.

Спектры подвижностей легких аэроионов измеряли при наличии табачного дыма, антропогенных выделений, а также летучих выделений от смолистых веществ, нефтяных углеводородов и некоторых т.н. очистителей воздуха – бактерицидного УФ-излучения, искусственной ионизации, летучих выделений хвойной смолы и скипидара, бытовых очистителей воздуха "Поляна" и "ЮК".

Ниже представим и рассмотрим результаты измерений, проведенных весной и летом 1987 г.

1. Фоновый воздух в помещении для проведения экспериментов можно охарактеризовать спектрами подвижностей легких аэроионов, представленными на рис. 1. На этом и последующих

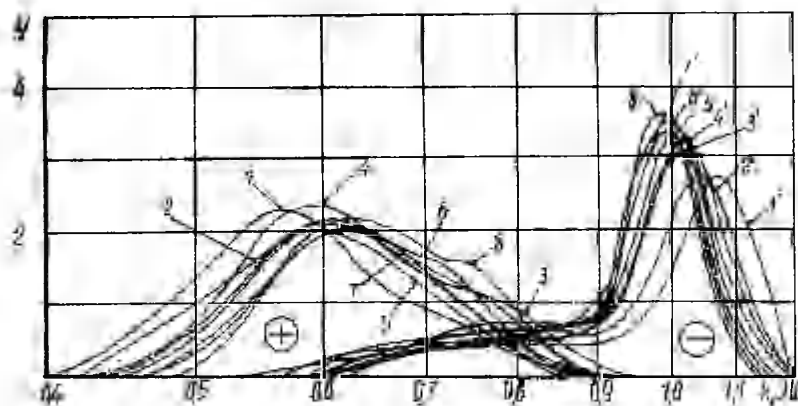


Рис. 1. Спектры подвижностей легких аэроионов фоновой воздуха в помещении-боксе перед экспериментами.

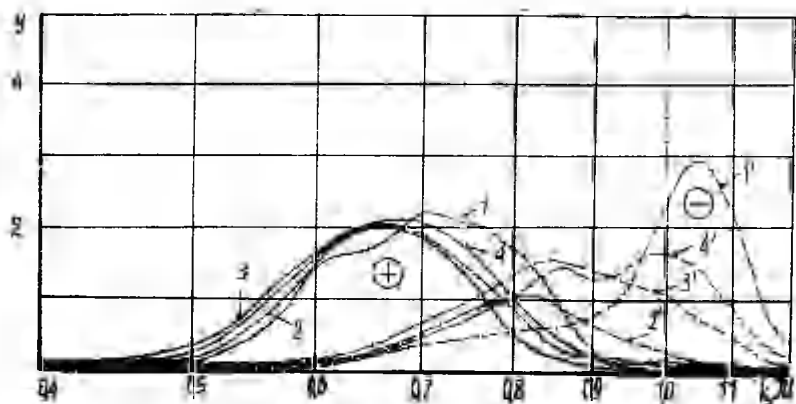


Рис. 2. Спектры подвижностей легких аэроионов при различных уровнях загрязнения воздуха: 1, 1' - фоновый воздух; 2, 2' - воздух при искусственной ионизации; 3, 3' и 4, 4' - в помещении 10 человек, трое из них закурили.

рисунках по оси абсцисс отложена подвижность в относительных единицах характерной подвижности примеси йода - в йодных единицах:  $I \text{ IU} \approx 1,8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [3], а по оси ординат - распределение пространственной плотности заряда по логарифму подвижности (интенсивность спектра). Как видно, спектры подвижностей легких аэроионов изменчивы, их колебания зависят не только от метеоусловий и суточного времени измерения, но и от наличия различных микропримесей в воздухе. Заметны как появление новых промежуточных пиков в спектрах подвижностей легких положительных аэроионов (кривые 3, 6, 8), так и сдвиг пиков спектров подвижностей обеих полярностей. Отсюда следует, что любые экспериментальные измерения спектров подвижностей легких аэроионов следует проводить относительно к фоновому спектру подвижностей.

2. Спектры подвижностей легких аэроионов при искусственной ионизации воздуха, наличии 10 человек в помещении и в первую минуту от начала курения троих из них представлены на рис. 2. Искусственную ионизацию в помещении проводили двумя аэроионизаторами типа "Рига" и одним аэроионизатором Равича, создающими только отрицательные ионы.

Плотность заряда отрицательных аэроионов у входного отверстия спектрометра легких аэроионов при предельных подвижностях 0,1 и 0,001  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  была соответственно порядка  $10^4$  и  $10^5$  эл.зар./ $\text{см}^3$ . Искусственную ионизацию воздуха в помещении проводили в течение 1,5 ч в присутствии одного экспериментатора. Затем искусственную ионизацию выключали, в помещение входило 10 человек, которые находились там 0,5 ч.

Как видно по рис. 2, спектры подвижностей легких аэроионов уже при относительно слабой искусственной ионизации (порядка  $10^4$  эл.зар./ $\text{см}^3$ ) претерпевают большие изменения: пик спектра подвижностей отрицательных легких аэроионов смещается на 0,22 йодной единицы подвижности влево, в сторону более тяжелых аэроионов. Менее выражена эта тенденция у легких положительных аэроионов. Однако в момент измерения спектр подвижности легких положительных аэроионов отличается наличием трех пиков, т.е. трех различных подгрупп легких аэроионов, которые при искусственной ионизации исчезают с образованием новой группы легких аэроионов. Наличие антропогенных выделений также сильно влияет прежде всего на спектр подвижностей легких отрицательных аэроионов, обуславливая смещение пиков в сторону более тяжелых легких аэроионов и образование новых. Нужно отметить, что к полученным резуль-

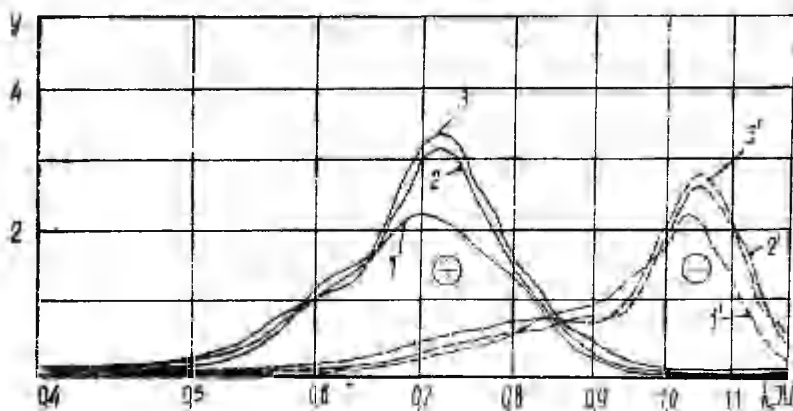


Рис. 3. Спектры подвижностей легких аэроионов в воздухе помещения после выкуривания трех сигарет: 1, 1' - через 1 ч; 2, 2' - через 1 ч 40 мин; 3, 3' - через 2 ч 40 мин.

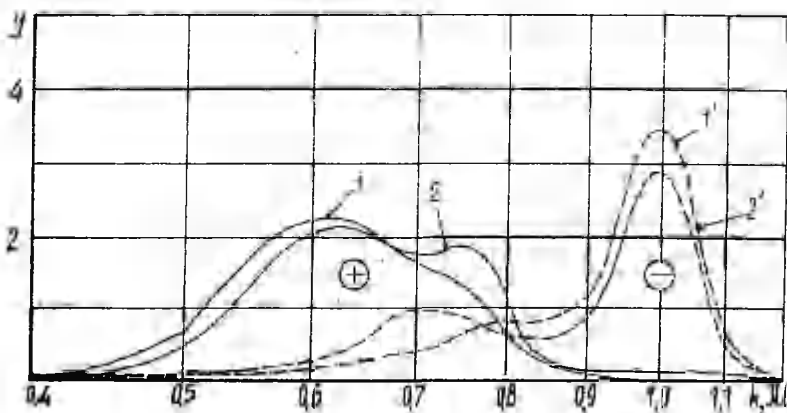


Рис. 4. Спектры подвижностей легких аэроионов незагрязненного и загрязненного летучими выделениями горячего асфальта воздуха: 1, 1' - - фонový незагрязненный воздух; 2, 2' - воздух, загрязненный летучими выделениями асфальта.

татом по влиянию искусственной ионизации следует относиться с некоторой осторожностью, так как искусственная ионизация может приводить к помехам в работе спектрометра. Восстановление спектров подвижностей легких аэроионов в задымленном табачным дымом помещении показано на рис. 3. Изменения в спектрах подвижностей при задымленном помещении могут быть связаны с увеличением количества аэрозольных частиц и гибелью легких аэроионов на них [4].

На рис. 4 изображены фоновые спектры подвижностей легких аэроионов, причем кривые 2 и 2' относятся к фоновому воздуху, содержащему летучие выделения горячего асфальта (примерно в 200 м от окна помещения асфальтировали дорогу). Наблюдается незначительное изменение спектров легких аэроионов с появлением новой группы легких положительных аэроионов.

3. Спектры подвижностей легких аэроионов при наличии в воздухе паров летучих фитоорганических компонентов скипидара представлены на рис. 5. При наличии в воздухе паров скипидара наблюдается заметное изменение спектра подвижностей легких отрицательных аэроионов с образованием двух новых пиков, смещенных в сторону более тяжелых аэроионов на 0,35 и 0,50 йодной единицы от фонового пика. Пик спектра подвижностей легких положительных аэроионов смещается в сторону большей подвижности.

Наличие в воздухе летучих выделений сосновой смолы несколько увеличивает интенсивность спектров подвижностей легких аэроионов. Однако летучие выделения бытовых воздухоочистителей типа "Поляна" и "КОК" в аэрозольной упаковке практически не влияют на спектры подвижностей легких аэроионов.

На рис. 6 показано изменение спектров подвижностей при наличии бактерицидного УФ-облучения и летучих выделений хвойного экстракта. Как видно, УФ-облучение также не вызывает больших изменений в спектрах подвижностей легких аэроионов, а бактерицидное УФ-излучение совместно с выделениями хвойного экстракта вызывает заметные изменения в спектрах подвижностей, сравнимые с действием скипидара.

На основании рассмотренных спектров и их анализа можно сделать следующие выводы:

1. По спектрам подвижностей легких аэроионов трудно судить о загрязненности воздуха антропогенными веществами или его очистке "очистителями".

2. Об эффективности очистки воздуха теми или иными способами по спектрам подвижностей легких аэроионов можно су-

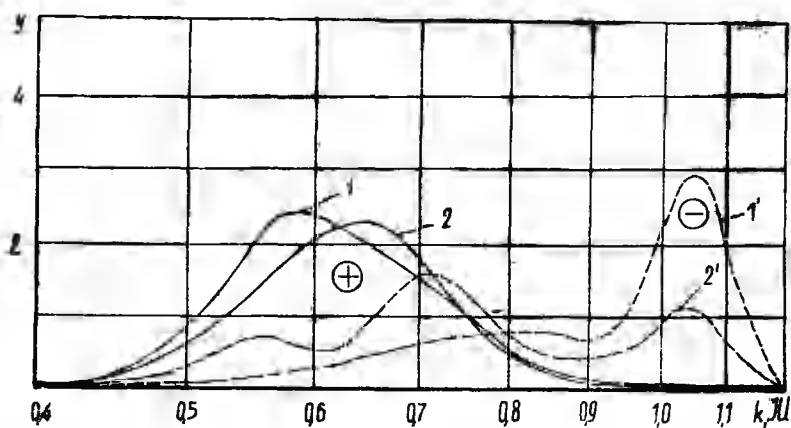


Рис. 5. Спектры подвижностей легких аэроионов в отсутствие и при наличии летучих выделений скипидара в воздухе: 1, 1' - фоновый воздух; 2, 2' - воздух, содержащий летучие выделения скипидара.

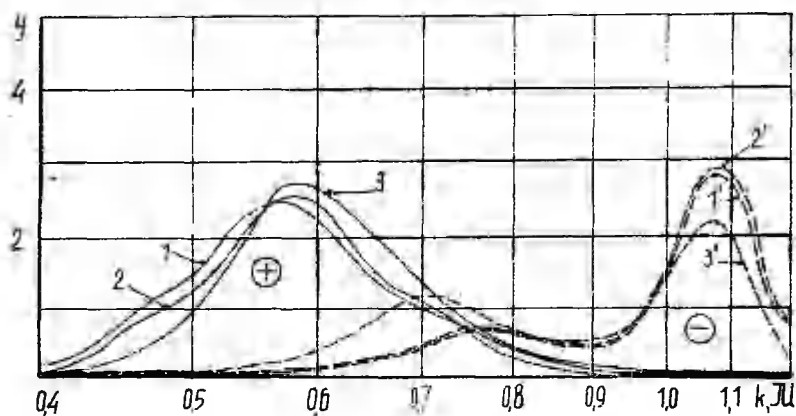


Рис. 6. Спектры подвижностей легких аэроионов при наличии УФ-излучения и эфирных масел: 1, 1' - фоновый воздух; 2, 2' - бактерицидный УФ-облучатель; 3, 3' - бактерицидный УФ-облучатель + пары эфирных масел в концентрации 0,1 мг/м<sup>3</sup>.



дять по восстановлению этих спектров к фоновым при незагрязненном воздухе. Фоновые спектры очень чувствительны к различным микропримесям и естественным колебаниям ионизации воздуха. Фоновые и опытные измерения желательно проводить в одно и то же время суток, чтобы уменьшить ошибки, обусловленные изменением фона.

3. Наличие в воздухе паров скипидара обуславливает характерный трехпиковый спектр подвижности легких отрицательных аэроионов. Второй выраженный пик в аналогичных спектрах характерен и летучим выделениям из горячего асфальта и хвойного экстракта, т.е. производных углеводородов.

4. Бытовые аэрозольные очистители воздуха ароматизируют воздух, но заметно не влияют на спектр подвижностей легких аэроионов.

5. Изменения в спектрах подвижностей легких аэроионов, обусловленные табачным дымом, исчезают в течение нескольких часов.

Авторы признательны М.А.-Х. Каазику за помощь, оказанную при проведении измерений.

#### Литература

1. Таммет Х.Ф. Спектрометрия подвижностей аэроионов и измерение загрязнений воздуха // Финские аспекты загрязнения атмосферы: Тез. докл. Междунар. конф. - Вильнюс, 1974. - С. 146-147.
2. Таммет Х.Ф., Хилпус А.О., Сальм Я.И., Ютс Э.Ю. Спектрометр аэроионов для обнаружения некоторых примесей воздуха // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1977. - Вып. 409. - С. 84-88.
3. Таммет Х.Ф., Ихер Х.Р., Миллер Ф.Г. Спектр подвижностей односекундных легких аэроионов в природном воздухе // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1985. - Вып. 707. - С. 26-36.
4. Таммет Х.Ф., Сальм Я.И. Об использовании проволочных антенн для аэроионизации // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1979. - Вып. 479. - С. 19-25.

THE INFLUENCE OF SOME HUMAN POLLUTANTS AND ITS PURIFIERS  
TO THE MOBILITY SPECTRUM OF SMALL AIR IONS

R. Priiman, L. Visnapuu, T. Parts

S u m m a r y

The action of some air impurities and physical factors (such as tobacco smoke, human pollutants, commercial compounds for air purifiers, volatile compounds of pine-needles extract, and pine or fir trees tar, also UV-irradiation and artificial irradiation) on the mobility spectrum of negative and positive small air ions in the test room was studied. A special air ion spectrometer which was connected with computer Iskra 226 was used. The changes of the shapes of the small polar air-ions mobility spectra have been discussed. For instance, the presence of the tobacco-smoke in the air caused the essential changes in the shapes of the mobility spectra of air ions, what would have been stabilized slowly. The mobility spectrum of negative air-ions in the presence of the perperentine volatile compounds was characterized with three dominant peaks.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ОЧИСТКУ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОЗДУХА

Л.Д. Виснапуу, Р.Э. Приyman

Опыты по обеззараживанию воздуха проводили в пустой инкубаторной камере с внутренними размерами  $1,7 \times 2,0 \times 1,8$  м<sup>3</sup>. Воздух обрабатывали в нескольких вариантах с применением электрозаряженного и незаряженного аэрозолей дезраствора, в частности, на основе фитоорганического вещества, и бактерицидного УФ-облучателя БУВ-30п. Бактерицидная облученность, измеренная при помощи УФ дозиметра УФД-1а на расстояниях 0,5; 1,0 и 1,5 м, была соответственно 800, 200 и 100 мбкт/м<sup>2</sup>. Для создания электрозаряженного аэрозоля использовали пневматический распылитель с индуцирующим электродом [1], на который подавали напряжение 1 кВ. При избыточном давлении сжатого воздуха 0,1-0,2 МПа расход распыливаемой жидкости составлял 0,1 л/мин. Для создания электрически незаряженного аэрозоля использовали электроувлажнитель воздуха "Комфорт" Киевского производственного объединения реле и автоматики. При работе "Комфорта" расход жидкости составляет 0,005 л/мин.

В качестве фитоорганического вещества использовали хвойный экстракт, изготовленный на Тихвинском химпредприятии. Опыты были проведены с тремя водными растворами следующих составов:

- 1) 2%-ный раствор хвойного экстракта;
- 2) 2%-ный раствор импортного дезсредства, катионактивного ПАВ - "Quartacid";
- 3) 2%-ный раствор хвойного экстракта в 0,5%-ном растворе перекиси водорода.

Эти растворы поочередно после перерывов для восстановления в камере состояния фоновое воздуха диспергировали в пустую камеру при наличии УФ-облучения и без него.

I цикл: диспергирование растворов 1...3 "Комфортом" в течение 20 мин при УФ-облучении и без него.

II цикл: диспергирование растворов I...3 пневматическим распылителем при подаче индуцирующего напряжения в течение 10 мин при УФ-облучении и без него.

III цикл: то же, что во II цикле, только без подачи индуцирующего напряжения в течение 10 мин.

Эту серию опытов дополняли лабораторными измерениями пространственной плотности заряда аэрозоля растворов хвойного экстракта в закрытой камере размерами 4,5х2,0х2,7 м<sup>3</sup>.

До и после диспергирования растворов брали пробы на запыленность, на определение концентрации суммарных терпеновых углеводов и на обсемененность микроорганизмами воздуха на расстоянии 1,0 м от УФ-облучателя и распылителя. Запыленность определяли весовым методом на микроаналитических весах ВЛР-20. Содержание суммарных терпеновых углеводов в хвойном экстракте определяли методом тонкослойной хроматографии. Фильтры с пробами экстрагировали водяным паром, так как терпеновые углеводороды и их производные отгоняются водяным паром. Процедуру адсорбционного хроматографирования провели на активированном сухой силикагеле Г. В качестве растворителя применяли н-гексан. Пятна терпеновых углеводов обнаруживали опрыскиванием хроматограмм концентрированной серной кислотой и оценивали путем сравнения площадей пятна исследуемой пробы и пятна эталонной пробы. В качестве последней были растворы  $\alpha$ -пинена, 0,5 г/л и 0,5%-ный водный раствор хвойного экстракта, применяемого для обработки воздуха в инкубаторных камерах. Эта методика была подробно описана в работе [2].

Пробы обсемененности воздуха брали с помощью аппарата Кротова на среду мясо-пептонного агара в чашках Петри. Определяли число колоний бактерий, выросших на этой среде за 24 и 48 ч. Данные, полученные при различных вариантах обработки воздуха, сравнивали с фоновыми. Микробиологические анализы сделаны по стандартным методикам [3].

В дополнительных лабораторных опытах определяли пространственную плотность заряда легких и тяжелых аэроионов при предельных подвижностях  $10^{-1}$  и  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/(В·с) с помощью счетчика аэроионов типа САИ-ТТУ. В этих опытах в качестве распылителя использовали разработанное нами устройство для очистки и обеззараживания воздуха, изображенное на рис. 1. Оно состоит из осесимметричного корпуса 1, держателя 2, к которому прикреплен пневматический распылитель 3, имеющий

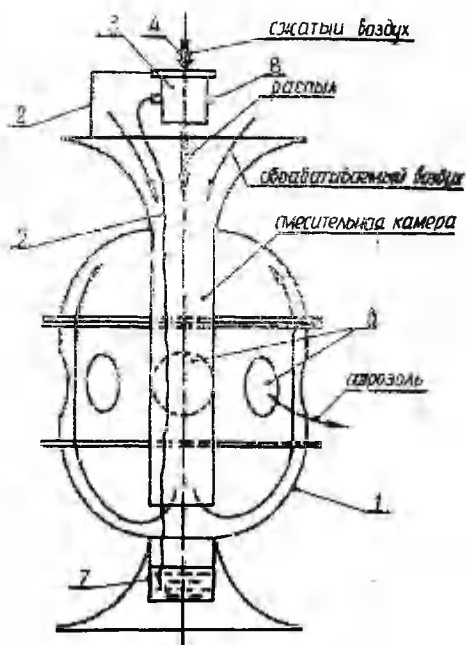


Рис. 1. Устройство для очистки воздуха.

штуцер 4 для подачи сжатого воздуха, трубку 5 для подачи распыливаемой жидкости и контакт 8 для подачи индуцирующего напряжения. В боковой стенке корпуса I имеются круглые отверстия 6 для выхода аэрозоля, а в нижней части - резервуар 7 для жидкости, в которую опущен свободный конец трубки 5. При подаче сжатого воздуха в штуцер 4 в жидкостном сопле распылителя 3 создается разрежение, благодаря которому по трубке 5 подсасывается жидкость и диспергируется. Между индуцирующим электродом и жидкостным соплом 3 создается электрическое поле, которое индуцирует на поверхности распыливаемой жидкости заряды. Газожидкостная струя направляется в центральный канал корпуса I, захватывая окружающий воздух. Частицы и газы загрязняющих ингредиентов воздуха прилипают или адсорбируются на каплях диспергированной жидкости, которые инерционно осаждаются в нижней части корпуса I.

Действие электроразряженного аэрозоля из хвойного экстракта без добавления перекиси водорода наиболее эффективно.

УФ-облучение несколько уменьшает степень очистки. При обработке воздуха аэрозолем из раствора "Quartacid" эффективность обеспыливания низкая. Видимо, этот раствор катионоактивного ПАВ образует в растворе мицеллы, которые из-за небольшого поверхностного натяжения дробятся при диспергировании на мелкие частицы, препятствующие осаждению более крупных частиц.

Концентрации суммарных терпеновых углеводородов в обрабатываемом воздухе определяли по полуколичественной оценке методом тонкослойной хроматографии. При распылении 2%-ного водного раствора хвойного экстракта в случае УФ-облучения и без него средние концентрации составляли соответственно 230 и 310 мг/м<sup>3</sup>. При распылении в аналогичных условиях 2%-ного хвойного экстракта в 0,5%-ном растворе перекиси водорода эти концентрации – соответственно 160 и 220 мг/м<sup>3</sup>. Здесь наличие перекиси водорода уменьшало концентрацию терпеновых углеводородов примерно на 15–20%. Концентрации были заметно ниже при УФ-облучении, что можно объяснить частичным фотолизом терпеновых углеводородов. Этим же объясняется несколько меньшая эффективность очистки воздуха (осаждения аэрозольных частиц) при сочетанном применении экстракта хвои и УФ-облучения.

Эффективность обеззараживания воздуха оценивали по уменьшению обсемененности после обработки воздуха. Количество колоний бактерий подсчитывали после 48 ч инкубации при 37,5°C. Полученные результаты представлены в табл. I.

Таблица I

Эффективность обеззараживания воздуха в  
инкубаторной камере

| Цикл<br>опытов | Эффективность, % |    |                |    |
|----------------|------------------|----|----------------|----|
|                |                  |    |                |    |
| I              | 90               | 50 |                | 62 |
| I, УФ          | 98               | 72 |                | 98 |
| II             | 90               | 61 | Раствор хвой-  | 62 |
| II, УФ         | 98               | 83 | ного экстрак-  | 92 |
| III            | 90               | 56 | та (2%) и пе-  | 92 |
| III, УФ        | 96               | 72 | реокси водоро- | 95 |
| УФ             | 74               |    | да (0,5%)      |    |

По табл. I видно, что при сочетанной обработке воздуха электрозаряженным аэрозолем и УФ-облучением эффективность обеззараживания значительно больше, чем в других случаях. Особенно это заметно при применении электроувлажнителя "Комфорт". Применение аэрозоля из раствора хвойного экстракта с перекисью водорода дает пониженные результаты, что обусловлено частичным связыванием реакционно-способных функциональных групп обоих дезинфектантов между собой. Обработка аэрозолем из раствора ПАВ относительно малозагрязненных микробами объемов практически не уступает обработке аэрозолем из раствора хвойного экстракта. Проведенные опыты указывают на целесообразность профилактической обработки небольших сельскохозяйственных помещений аэрозолем из раствора хвойного экстракта, сочетанного с УФ-облучением. Преимущество такой обработки в ее нетоксичности.

Исследовали зависимость пространственной плотности заряда электрозаряженного аэрозоля из водопроводной и тапной воды, I и 2%-ных хвойных экстрактов от расстояния до источника (рис. I) - источника аэрозоля. Данные измерения представлены на рис. 2 и 3. Как видно, пространственные плотности заряда легких аэроионов при диспергировании водопроводной воды и растворов хвойных экстрактов относительно мало отличаются друг от друга. Аэрозолям из растворов хвойного экстракта характерна более быстрая потеря заряда. Это особенно относится к плотности заряда тяжелых аэроионов.

В аэрозолях из более концентрированных растворов хвойного экстракта пониженные плотности заряда на удалении от источника также должны иметь место, однако избыток компонентов хвойного экстракта компенсирует это явление и дополнительно обуславливает повышенную плотность заряда тяжелых аэроионов. Сказанное подтверждается результатами опытов, представленными на рис. 3, и данными измерений плотности заряда аэроионов при диспергировании 0,2-1%-ных растворов хвойного экстракта в дистиллированной и бидистиллированной воде.

На основании полученных результатов можно заключить, что при профилактической обработке воздуха в помещениях I-2%-ный раствор свежеприготовленного хвойного экстракта по своей эффективности не уступает раствору дезинфектанта, применяемого для этой цели. Эффективность аэрозоля из этих растворов может быть повышена на 20-30% при сочетании его с бактерицидным УФ-облучением. Таким образом, аэрозоль из

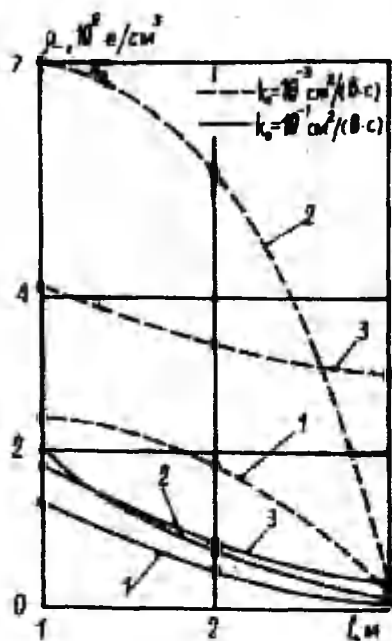


Рис. 2. Зависимость пространственной плотности заряда  $\rho$  от расстояния  $l$  при распылении устройством для очистки воздуха: 1 - 1%-го раствора экстракта хвои, 2 - 2%-го раствора экстракта хвои, 3 - водопроводной воды.

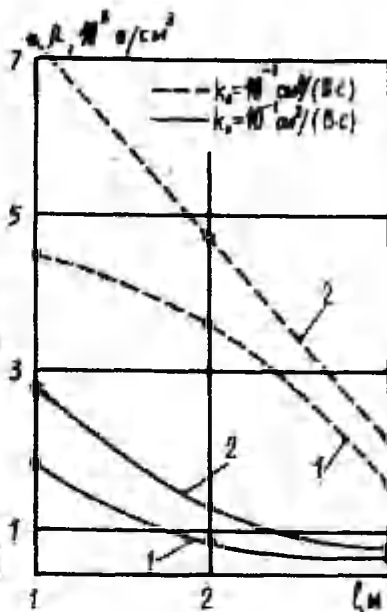


Рис. 3. Зависимость пространственной плотности заряда  $\rho$  от расстояния  $l$  при распылении устройством для очистки воздуха: 1 - талой воды, 2 - 1%-го раствора экстракта хвои в талой воде.

практически безвредных хвойных экстрактов может заменить аэрозоль из применяемых токсичных синтетических дезинфектантов. При этом растворы хвойного экстракта следует готовить на дистиллированной воде. Добавление в этот раствор других дезинфектантов, могущих химически взаимодействовать с хвойным экстрактом, например, перекиси водорода, не целесообразно.

Авторы выражают благодарность доц. Э.Э. Пярнасте за помощь в проведении экспериментов.



## Литература

1. Распылитель для электроаэрозольной терапии: А.с. 193690 СССР, 30 К, 9/01 (А 61М)/ Я.Ю. Рейнет, Л.Ю. Виснапуу / Заявл. 09.06.65; Оpubл. 13.03.67; Бюл. № 7.
2. Хроматография: Практическое приложение метода / Под ред. Э. Хефтмана. - М.: Мир, 1986. - Ч. I. - 336 с.
3. Федоров М.В. Руководство к практическим занятиям по микробиологии. - М.: Сельхозгиз, 1957.

## THE INFLUENCE OF SOME PHYSICAL AND CHEMICAL FACTORS TO THE PURITY OF THE AIR

L. Visanpuu, R. Priiman

### S u m m a r y

The cycle of disinfection experiments by using the atomizers and UV irradiation in the special test boxes were carried out by the aim to found the suitable natural unitoxic solutions that substitute for the toxic synthetical disinfection solutions. It was found that it was quite possible to carry out the profilactical disinfection with the electroaerosol or aerosol of 1-2% solution of pine-needle extract in distilled water. The efficiency of this solution was higher when the process of atomizing is combine by UV irradiation, 253,7 nm. The concentration of the terpenic series hydrocarbons in the air of the testroom was varied 200-300 mg/m<sup>3</sup>.

## ОБ ИСТОЧНИКАХ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ПОМЕХ ДИНАМИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОМЕТРА

Ю.А. Хяммалов

Исходя из результатов работ [1, 2], необходимо пересмотреть формальный анализ с помощью эквивалентных источников помех электрометрического усилителя с динамическим конденсатором на входе (ЭМУ с ДК). Проблема сводится к введению дополнительных источников флуктуационных помех, связанных с адсорбционно-десорбционными явлениями в конденсаторах с газовым диэлектриком. Кроме того, с целью исследования в будущем спектральных характеристик флуктуационных помех, следует определить величину и характер искажений, вносимых наличием на входе усилителя различных RC-цепей на результаты измерения истинного спектрального состава.

Представляет интерес исследовать источники флуктуационных помех в двух случаях (на двух уровнях): а) с закороченным входом и б) с открытым входом электрометра. Это связано с тем, что уровень флуктуационных помех в этих режимах измерения отличается, т.е. при размыкании входа добавляются новые источники помех. Иногда в промышленных электрометрах эти уровни нормируются. Например, для модели 640 динамического электрометра фирмы Keithley в первом случае флуктуационные помехи нормируются ниже уровня 2 мкВ, а во втором — ниже  $1,5 \cdot 10^{-15}$  Кл или 75 мкВ (накопительная емкость 20 пФ) в полосе частот от 0 до 0,1 Гц [3]. В отечественном приборостроении не принято приводить характеристики флуктуационных помех во втором режиме измерения. Однако при проведении работы [4] с помощью динамического электрометра с вакуумируемым входным устройством наблюдалась аналогичная картина: при закороченном входе флуктуационные помехи находились на уровне 8–10 мкВ в полосе частот от 0 до 0,05 Гц, а при размыкании входа уровень помех увеличился в 4–6 раз.

Для анализа помех и выявления действующих источников их применяем формализм, заключающийся в замене ЭМУ с ДК эквивалентным операционным усилителем. На рис. 1 представлена часто применяемая входная схема включения элементов в ЭМУ

с ДК и ее эквивалентная схема на операционном усилителе в режиме измерения напряжения.

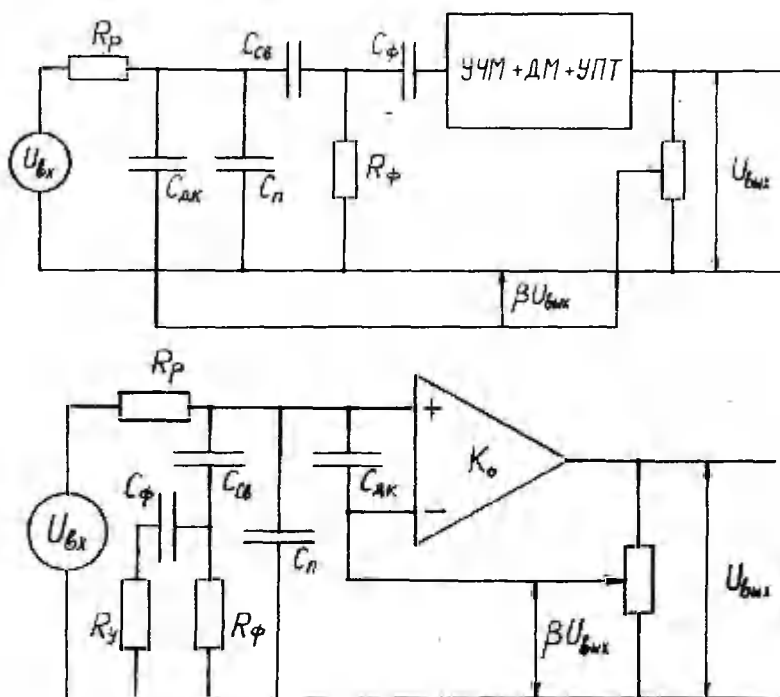


Рис. I. Схема включения входных элементов в ЭМУ с ДК:  
а) при измерении напряжения и б) ее эквивалентная схема на операционном усилителе. УЧМ - усилитель частоты модуляции; ДМ - демодулятор; УПТ - усилитель постоянного тока.

Выходное напряжение  $U_{\text{вых}}$  схемы на рис. I определяется выражением

$$U_{\text{вых}} = - \frac{K_{\text{вх}}}{1 + K_o \beta} U_{\text{вх}}, \quad (1)$$

где  $\beta$  - коэффициент передачи обратной связи.

При измерении тока методом накопления заряда используется иная подача обратной связи (рис. 2).

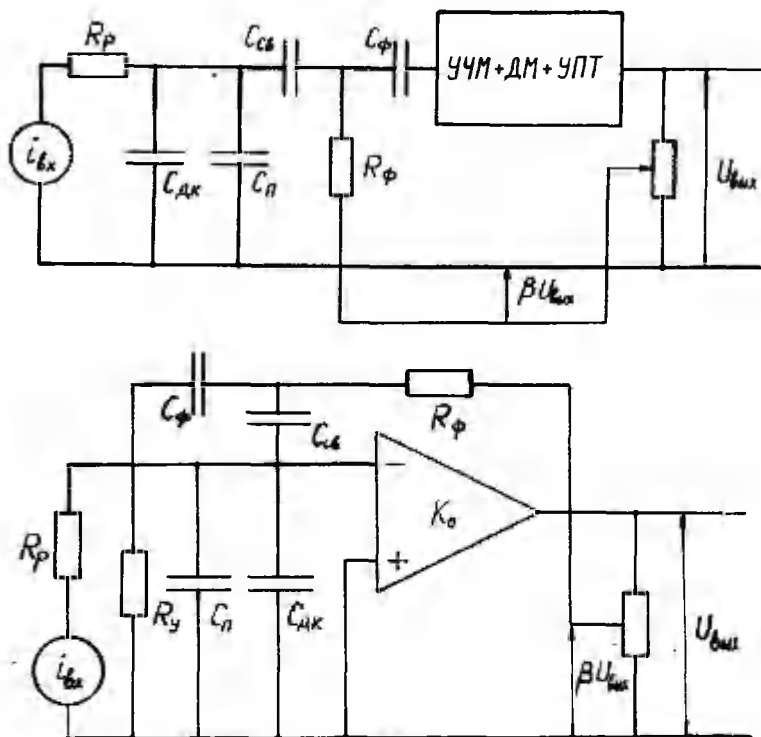


Рис. 2. Схема включения входных элементов в ЭМУ с ДК:  
а) при измерении тока методом накопления заряда и б) ее эквивалентная схема на операционном усилителе.

Выходное напряжение  $U_{вых}$  схемы на рис. 2 определяется выражением

$$U_{вых} = - \frac{K_0}{1 + K_0 \beta} \frac{i_{bx}}{C_{св}} t. \quad (2)$$

При анализе помех учитываем вывод работы [2] о том, что непосредственные помехи на модуляционной частоте в электрометрах с УЧМ на полевом транзисторе на входе вносят незна-

чительный вклад (не более, чем 4%) в общий уровень помех, и поэтому принимаются во внимание только косвенные помехи, которые модулируются.

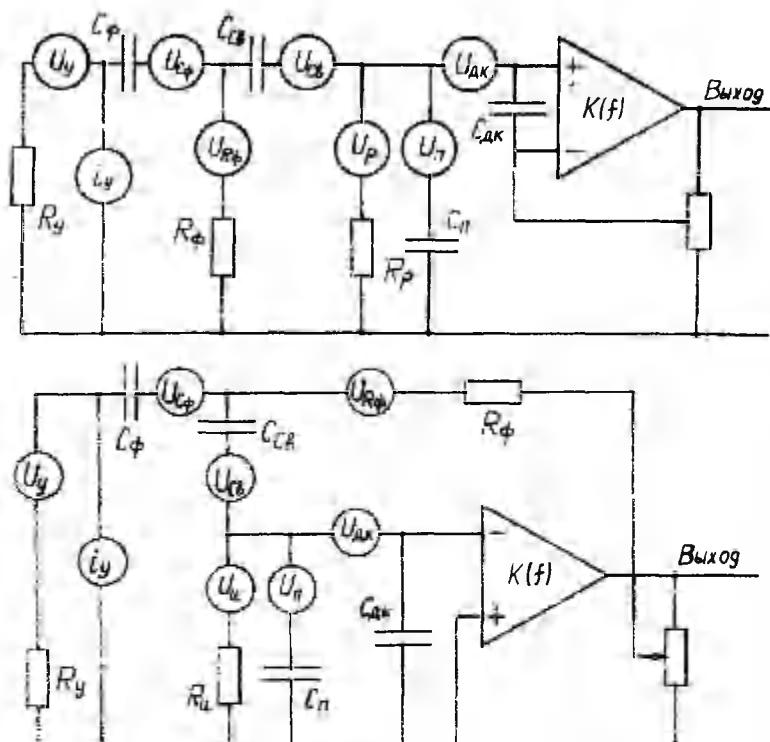


Рис. 3. Схемы включения источников помех на входе ЭМУ с ДК: а) при измерении напряжения по схеме рис. 1б и б) при измерении тока по схеме рис. 2б.

На рис. 3 представлены схемы рис. 1б и 2б с размещением ранее известных источников помех [5] и новых источников, связанных с адсорбционно-десорбционными явлениями. Последние моделируются как источники флуктуационного напряжения помех, включенные последовательно с соответствующими конденсаторами. Это оправдано тем, что изменение работы выхода поверхностей обкладок конденсатора прямо отражается на изменении контактной разности потенциалов между ними. Конденсаторами с газовым диэлектриком на входе ЭМУ с ДК являются

сам ДК и, как правило, конденсатор связи  $C_{св}$ . Кроме того, следует учитывать еще паразитные емкости.

Можно написать общие выражения для спектральных плотностей выходного сигнала  $S_{u_{вых}}^I(f)$  и  $S_{u_{вых}}^{II}(f)$  для схем рис. 3а и 3б соответственно:

$$S_{u_{вых}}^I(f) = K^2(f) [S_{u_{зк}}(f) \cdot a_{зк} + S_{u_p}(f) \cdot a_p + S_{u_n}(f) \cdot a_n + S_{u_{сб}}(f) \cdot a_{сб} + S_{u_{Rф}}(f) \cdot a_{Rф} + S_{u_y}(f) \cdot a_{uy} + S_{i_y}(f) \cdot a_{iy} + S_{u_{сф}}(f) \cdot a_{сф}], \quad (3)$$

$$S_{u_{вых}}^{II}(f) = K^2(f) [S_{u_{зк}}(f) \cdot b_{зк} + S_{u_u}(f) \cdot b_u + S_{u_n}(f) \cdot b_n + S_{u_{сб}}(f) \cdot b_{сб} + S_{u_{Rф}}(f) \cdot b_{Rф} + S_{u_{сф}}(f) \cdot b_{сф} + S_{u_y}(f) \cdot b_{uy} + S_{i_y}(f) \cdot b_{iy}], \quad (4)$$

где

$K(f)$  - передаточная функция операционного усилителя;

$S_{u_{зк}}(f), S_{u_{сб}}(f), S_{u_n}(f)$  - спектральные плотности адсорбционных помех источников  $u_{зк}, u_{сб}, u_n$ , связанных с ДК, конденсатором связи и паразитными емкостями;

$S_{u_p}(f), S_{u_{Rф}}(f), S_{u_u}(f)$  - спектральные плотности тепловых помех резисторов  $R_p, R_{ф}$  и сопротивления изоляции  $R_u$ , представленные источниками  $u_p, u_{Rф}, u_u$ ;

$S_{i_y}(f), S_{i_{iy}}(f)$  - спектральные плотности помех по напряжению и току входного активного элемента (обычно полевого транзистора) УЧМ;

$S_{u_{сф}}(f)$  - спектральная плотность помех от адсорбционно-десорбционных явлений источника  $u_{сф}$  в случае использования конденсатора фильтра с газовым диэлектриком;

$a_{зк}, a_p, a_n, a_{сб}, a_{Rф}, a_{u_u}, a_{i_y}, a_{сф}$  - частотно-зависимые коэффициенты, связанные с влиянием входных элементов на спектральную плотность флуктуаций источников помех при закороченном входе рис. 3а;

$b_{зк}, b_p, b_n, b_{сб}, b_{Rф}, b_{сф}, b_{u_y}, b_{i_y}$  - то же для открытого входа рис. 3б.

Частотно-зависимые коэффициенты в выражениях (3) и (4) можно определить методом узловых напряжений и записать в матричной форме [5], однако целесообразнее представить их

графически и с конкретными численными значениями параметров элементов входной цепи ЭМУ. На рис. 4 такое графическое представление проведено при численных значениях (даны на рисунке) параметров элементов входных цепей ЭМУ с ДК, применяемых длительное время в электрометрах серии УТ с динамическим конденсатором ДК-64 (частота модуляции 400 Гц) [6]. Из рис. 4 видно, что источники помех вносят разный вклад в общий уровень помех на входе ЭМУ. При этом коэффициенты  $a_{\Sigma}$ ,  $a_{\Sigma\phi}$ ,  $b_{\Sigma}$ ,  $b_{\Sigma\phi}$  имеют значения ниже уровня  $10^{-8}$  и на рис. 4 не представлены.

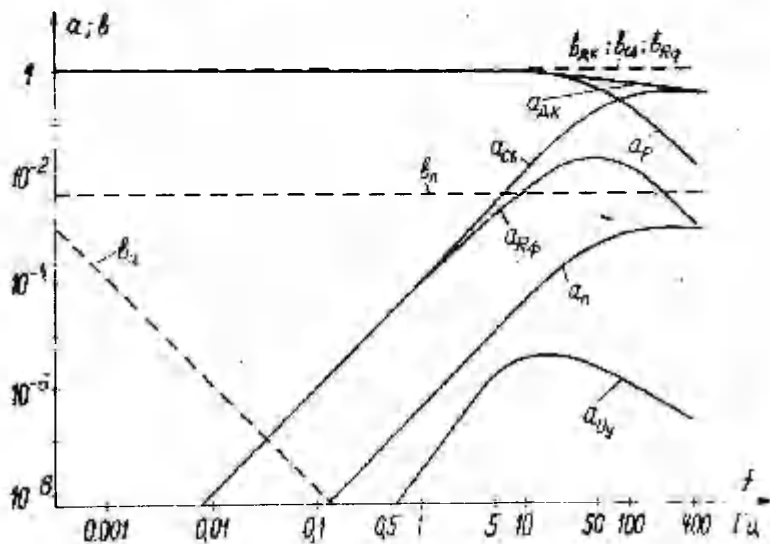


Рис. 4. Графическое представление частотно-зависимых коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  при следующих численных значениях параметров элементов входной цепи ЭМУ:  $R_p = 100 \text{ МОм}$ ,  $R_x = 330 \text{ МОм}$ ,  $R_{\text{н}} = 330 \text{ МОм}$ ,  $R_{\text{из}} \gg 10^{15} \text{ Ом}$ ,  $C = 20 \text{ пФ}$ ,  $C_{\text{св}} = 15 \text{ пФ}$ ,  $C_{\text{ф}} = 50 \text{ пФ}$ ,  $C_{\text{п}} = 1 \text{ пФ}$ ,  $K_{\text{дл}} \beta = 1000$ .

При короткозамкнутом входе основными источниками помех в полосе частот 10 Гц и ниже являются ДЧ и разделительный резистор, причем соответствующие коэффициенты  $\alpha_{\text{эк}}$  и  $C_F$  равняются единице. Поэтому вместо выражения (3) можно написать:

$$S_{u_{\text{вх}}}^I(f) = K^2(f) [S_{u_{\text{ДК}}}(f) + S_{u_p}(f)]. \quad (5)$$

При разомкнутом входе в той же полосе частот основные источники помех следующие: ДК, конденсатор связи и резистор фильтра с единичными значениями соответствующих коэффициентов  $\epsilon_{\text{ДК}}$ ,  $\epsilon_{\text{сб}}$  и  $\epsilon_{\text{РФ}}$ , и вместо выражения (4) можно написать:

$$S_{u_{\text{вх}}}^I(f) = K^2(f) [S_{u_{\text{ДК}}}(f) + S_{u_{\text{сб}}}(f) + S_{u_{\text{РФ}}}(f)]. \quad (6)$$

Кроме того, должно быть оставлено место для неопознанных источников помех, вероятность появления которых намного выше в схемах с разомкнутым входом, т.к. при замкнутом входе сопротивление в цепи ДК относительно низкоомное. Поэтому вместо выражения (6) нужно написать:

$$S_{u_{\text{вх}}}^I(f) = K^2(f) [S_{u_{\text{ДК}}}(f) + S_{u_{\text{сб}}}(f) + S_{u_{\text{РФ}}}(f) + S_x(f)\epsilon_x]. \quad (6')$$

Опасение существования неопознанных источников помех в первую очередь связано с помехами от применяемых изоляторов закрепления, а также твердотельных изоляторов конденсатора фильтра или иных конденсаторов. Дело в том, что со временем появился ряд работ, посвященных исследованиям флуктуационных помех в твердотельных диэлектриках, например [7]. В этих исследованиях обнаружен  $1/f$  характер спектральной плотности флуктуаций в изоляторах. Однако для  $1/f$  флуктуационных процессов в изоляторах модель с сосредоточенными параметрами не разработана. Кроме того, трудности учета  $1/f$  флуктуаций изоляторов, как источника помех, до последнего времени все-таки можно было ставить под сомнение, т.к. для обнаружения  $1/f$  флуктуаций в твердотельных объектах (в том числе и в изоляторах) следует пропускать ток, измеряемый же уровень флуктуаций зависит от значения тока. В последнее время появились работы [8, 9], где кроме измерения флуктуаций в токовом режиме, они измерялись и в бестоковом режиме.

Поэтому в выражении (6') существование члена  $S_x(f)$  прежде всего следует связывать с флуктуационными процессами в изоляторах, а также в переходах металл-изолятор ( $S_{\text{сб}}(f)$ ), а введение других источников помех в ЭМУ с ДК в настоящее время физически необосновано в связи с отсутствием соответ-



ствующего экспериментального материала. Тогда вместо выражения (6') можно написать:

$$S_{u_{\text{вых}}}^I(f) = K^2(f) [S_{u_{\text{вх}}}^I(f) + S_{u_{\text{сб}}}^I(f) + S_{u_{\text{РФ}}}^I(f) + S_{u_{\text{ш}}}^I(f) \cdot b_{u_{\text{ш}}}] \quad (6'')$$

В ЭМУ с ДК значения резисторов  $R_p$  и  $R_{\text{ф}}$  можно выбирать приблизительно равными, и для выделения чистых флуктуаций адсорбционно-десорбционных явлений и флуктуаций в изоляторах необходимо исследовать разницу спектральных плотностей  $S_{u_{\text{вых}}}^I(f) - S_{u_{\text{вх}}}^I(f)$ , т.е.

$$S_{u_{\text{вых}}}^I(f) - S_{u_{\text{вх}}}^I(f) = K^2(f) [S_{u_{\text{сб}}}^I(f) + S_{u_{\text{ш}}}^I(f) \cdot b_{u_{\text{ш}}}] \quad (7)$$

Последним выражением можно объяснить и увеличение уровня флуктуационных помех в электрометрах при разомкнутом входе по сравнению с их уровнем при замкнутом входе.

#### Литература

1. Хяммалов Ю.А. О фликкер-шумах адсорбционных процессов на поверхности // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1984. - Вып. 669. - С. 85-93.
2. Сакс О.В., Хяммалов Ю.А. Сравнение шумовых свойств некоторых типов динамических конденсаторов // Всесоюз. науч.-тех. сем. "Теоретические проблемы электрометрии": Тез. докл. - Тарту, 1985. - С. 98-100.
3. Keithley Instruments: Vibrating Capacitor Electrometer. Model 640. Instruction manual.
4. Хяммалов Ю.А. Исследование влияния поверхностных явлений на дрейф и паразитный ток электрометра // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 755. - С. 150-158.
5. Родионов Ю.Н. Анализ шумов электрометрических усилителей тока с динамическим конденсатором // Измерительная техника. - 1970. - № II. - С. 70-72.
6. Динамический электрометр УТ-7101А: Описание и инструкция по эксплуатации. - Тарту, 1975. - 40 с.
7. Šikula J., Čermakova A., Čermak M., Vašina P. Noise in dielectric materials // 6th Int. Conf. on Noise in Physical Syst. - Gaithersburg, U.S.: Dep. Commer Nat. Bur. Stand., Spec. Publ. - 1981. - N 614. - P. 125-129.

8. Brophy J.J., Smith S.W. Noise in sodium  $\beta''$  alumina single crystals // Noise in Physical Syst. and 1/f Noise. - 1985: Proc. of 8th Int. Conf. and 4th Int. Conf. on 1/f Noise. - Rome, 1985. - P. 243-246.
9. Smith S.W., Brophy J.J. Noise in silver  $\beta''$  alumina ceramics // Noise in Physical Syst. and 1/f Noise - 1985. Proc. of 8th Int. Conf. and 4th Int. Conf. on 1/f Noise. - Rome, 1985. - P. 247-249.

#### ABOUT THE SOURCES OF THE FLUCTUATION NOISES IN A DYNAMIC ELECTROMETER

J. Hämmälöv

#### S u m m a r y

An analysis of the spectral density function of the voltage noises in an input of the dynamic electrometer has been carried out. In this analysis additionally to the sources mentioned earlier in the science literature, the new sources of noises, connected with the adsorption-desorption phenomena gives rise to the fluctuation noises in capacitors filled by a gas dielectric, such as the dynamic capacitor and the so called connection capacitor in dynamic electrometers. It has been shown that the main component of the noises in the input of the dynamic electrometer originates from the adsorption-desorption phenomena.

## О ПРОБЛЕМЕ РЕГИСТРАЦИИ ДРОБНОГО ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЗАРЯДА ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М.Х. Ансо, О.В. Сакс

Можно назвать пять принципов измерения малого заряда: 1) электронное или ионное умножение, 2) закон Фарадея при электролизе, 3) измерение заряда по силе, действующей на заряд в постоянном или переменном электрическом поле, 4) измерение заряда по напряжению, создаваемому им на конденсаторе (электрометрический метод), 5) преобразование импульсного изменения заряда в поток магнитного поля (гальванометрический метод, применение СКВИВ-ов [1]).

Первые два принципа не позволяют достичь порога чувствительности ниже элементарного заряда  $e$ , а порог чувствительности приборов, построенных по последнему принципу, значительно выше достигнутого другими методами.

Порог чувствительности, получаемый по третьему принципу, теоретически ограничивается квантово-механической неопределенностью измерения силы [2] и дополнительными ограничениями, накладываемыми термодинамическими флуктуациями пробного тела и измерительного прибора [3]. Экспериментально достигнутый порог чувствительности определения заряда методом Милликена на много порядков ниже элементарного заряда  $e$ . Этот метод нашел также наиболее широкое применение при поиске свободных кварков (частиц с электрическим зарядом  $\pm 1/3 e$ ,  $\pm 2/3 e$ ). Теоретическая вероятность обнаружения реликтовых кварков весьма мала, что вынуждало применять пробные тела, масса которых на несколько порядков больше массы капель в экспериментах Милликена. Поэтому необходимо было подвесить пробное тело либо с использованием следящей системы (ферромагнитное тело), либо поместив его (диамагнитное тело) в магнитную потенциальную яму. Хотя теоретические соображения предсказывают возможности обнаружения таким путем на пробном теле массой 1 г заряда  $3 \cdot 10^{-8} e$  [3], достигнутые экспериментальные возможности ограничивают массу тела до нескольких миллиграммов [4]. Современные результаты экспериментальных исследований позволяют дать оценку вероятности

обнаружения свободных кварков не более  $10^{-17}$ – $10^{-27}$  кварков на нуклон [5]. Таким образом, возможности рассмотренного метода поиска кварков исчерпываются.

Электрометрический метод измерения заряда не предъявляет столь жестких требований к размерам (массе) и материалу пробного тела, как предыдущий метод. В работе [4] сделана попытка свести порог чувствительности электрометрического метода до уровня 0,05 (достаточного для надежной идентификации кварка).

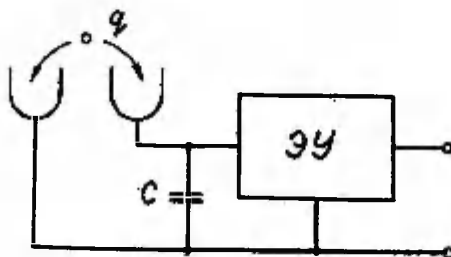


Рис. 1. Измерение заряда электрометрическим методом.

Измерение заряда электрометрическим методом можно представить согласно рис. 1. Здесь заряд из заземленной клетки Фарадея перемещается на некоторое время в клетку Фарадея на входе электрометрического усилителя (ЭУ). В зависимости от времени экспонирования заряда  $T_{\text{э}}$  на входе ЭУ следует применять динамический электрометр ДЭ ( $T_{\text{э}} \geq 10$  с) или зарядочувствительный усилитель ЗУ ( $T_{\text{э}} \leq 1$  мс). Порог чувствительности обоих приборов до настоящего времени составлял около  $10^{-16}$  Кл [6, 7]. В работе [4] условное "перемещение" пробного тела из одной клетки Фарадея в другую осуществлено в результате применения роторного электрометра. При помощи специальной конструкции устройства и многократного экспонирования заряда (с частотой 7,2 кГц) с последующими синхронным детектированием и математической обработкой выходного сигнала ЗУ была достигнута чувствительность 0,3 е.

Согласно мнению авторов статьи [4], основные факторы, ограничивающие уменьшение порога чувствительности, следующие: 1) небольшой коэффициент преобразования заряда в напряжение  $K \approx 0,3$ , 2) шумы контейнера с пробным телом, 3) неточная фиксация контейнера, 4) шум усилителя, 5) заряды на изоляторе держателя контейнера, 6) неизвестный шум.

Проанализируем некоторые пути уменьшения влияния этих факторов, отказавшись от роторного электрометра из-за весьма сложной конструкции.

Коэффициент преобразования можно увеличить в 2-3 раза путем разработки специальной колебательной системы, перемещающей заряд из одной глубокой клетки Фарадея в другую. Достижение  $K \gg 0,3$  в ДЭ маловероятно.

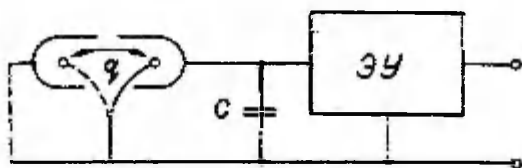


Рис. 2. Схема электрометра с колебательной системой.

Шумы контейнера и проблема его точной установки в ДЭ отпадают. В электрометре с колебательной системой по рис. 2 эти проблемы также не критичны, если  $K = 1$ . В обратном случае они вряд ли являются более острыми, чем при роторном электрометре.

Пути уменьшения шума ЭУ проанализированы в работе [8]. Не исключено, что на основе эффекта дискретного одноэлектронного туннелирования удастся создать ЭУ с чувствительностью по заряду на несколько порядков выше, чем у имеющихся ЭУ [9].

В устройстве по рис. 2 проблемы зарядов на держателе контейнера с пробным телом остаются острыми. Для устранения экзoeлектронной эмиссии [10] как помехи вибрирующий электрод

следует оставлять на длительное время без контакта с другими твердыми телами. Изменение заряда (разряд) на электроде следует проводить, например, с помощью электронного луча, радиоактивного излучателя или фотоэлемента.

В ДЭ проблем с зарядом на манипуляторе перемещения пробного тела не возникает, т.к. манипулятор может быть удален после доставки образца на вход ЭУ. Однако при таком перемещении пробного тела на нем образуется значительный по величине заряд  $n \cdot e$  ( $n$  – целое положительное или отрицательное число,  $|n| > 1000$ ). Разрядка образца возможна дискретным зарядом, например, с помощью радиоактивного излучателя. Алгоритм разрядки должен быть разработан с учетом динамической погрешности и оптимального времени  $T_3$ .

Можно предположить, что в состав неизвестных шумов входят также адсорбционно-десорбционные шумы [11]. Как выяснилось уже в работе [12], наиболее эффективным методом подавления данного вида помех является термостатирование устройства. По предположению этот шум уменьшается пропорционально уменьшению активной площади входной части электрометра. В этом отношении устройство с вибрирующим образцом (электродом) имеет значительное ( $10^2$ – $10^3$  раз) преимущество перед ДЭ.

Особое внимание следует уделить дрейфу нуля ЭУ, контактной разности потенциалов входной части устройства и составляющей паразитного тока, не имеющей дробового характера. Влияние этих факторов на выходе устройства может быть интерпретировано как дробный элементарный заряд. Их влияние может быть уменьшено методом рандомизированных блоков [13].

В качестве вывода необходимо сказать, что роторный электрометр не имеет принципиальных преимуществ перед некоторыми другими видами электрометрических устройств, предназначенных для поиска кварков. Реальные возможности разных устройств определяются в конечном счете техническими факторами, которые выяснятся уже при разработке конкретного вида устройства.

#### Литература

1. Бароне А., Патерно Дж. Эффект Джозефсона. – М.: Мир, 1984. – 639 с.
2. Пустовойт В.И. Некоторые вопросы измерения физических величин // Измерительная техника. – 1977. – № 4. – С. 23–26.

3. Брагинский В.Б. Физические эксперименты с пробными телами. - М., 1970. - 136.
4. Прайс, Иннес, Клейн, Перл. Роторный электрометр - новый прибор для экспериментов по поиску кварков в веществе // Приборы для научных исследований / Пер. с англ. - 1986. - № II. - С. 32-40.
5. Lõhmus J., Palgi L. Osakekestest osakestes. - Tallinn: Valgus, 1985. - 197 lk.
6. Сакс О.В., Роос М.Э., Хяммалов Д.А. Динамический электрометр УТ-8202. - Тарт. гос. ун-т. Проспект выставки ВДНХ. - 1982. - 4 с.
7. Корытов А.В., Краснокутский Р.Н., Шувалов Р.С. Эквивалентный шумовой заряд транзисторов КП 903 // Приборы и техника эксперимента. - 1986. - № 5. - С. 127-129.
8. Клейн, Иннес, Прайс. Исследование температурной зависимости низкочастотных шумов полевых транзисторов на входе предусилителя // Приборы для научных исследований / Пер. с англ. - 1985. - № 10. - С. 91-98.
9. Лихарев К.К. О возможности создания аналоговых и цифровых схем на основе эффекта дискретного одноэлектронного туннелирования // Микроэлектроника. - 1987. - Т. 16, вып. 3. - С. 195-209.
10. Huster E. Das Rätsel der Exoelektronen. Historie, gegenwärtiger Stand, Lösungsvorschläge // Naturwiss. - 1977. - Bd. 64. - S. 448-460.
11. Хяммалов Д.А. Исследование влияния поверхностных явлений на дрейф и паразитный ток электрометра // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 755. - С. 150-158.
12. Разработка и исследование вакуумированного входного устройства динамического электрометра: Деп. отчет № В515485. - Тарту, 1976. - 37 с.
13. Шенк Х. Теория инженерного эксперимента. - М., 1972. - 381 с.

**SOME PROBLEMS OF USING ELECTROMETERS IN BULK  
MATTER QUARK SEARCH EXPERIMENTS**

**M. Anso, O. Sake**

**S u m m a r y**

The sensitivity of electrometer devices is not sufficient for reliable quark detecting yet. There are not any theoretical reason for preferring one type of electrometer device to another. The prospects of advancing different kind of electrometers (rotor electrometer, dynamic electrometer etc) depend on solving their special technical problems.



УДК 537.525.2

НАКОПЛЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В РАЗРЯДНОМ ПРОМЕЖУТКЕ ПРИ НАПРЯЖЕНИИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ. М.Х. Айнс  
// Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - 7-24.

На основе уравнений баланса числа электронов и положительных и отрицательных ионов, с учетом процессов ионизации, прилипания и отлипания электронов, рекомбинации, диффузии и дрейфа получено условие самостоятельности высокочастотного разряда для диапазона частот, где электроны за полупериод пересекают разрядный промежуток, а ионы нет. Полученные выражения позволяют вычислить значения ВЧ напряжения, при котором начинается накопление. Рассчитанные значения напряжений удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями напряжений возникновения разряда в воздухе в широком диапазоне частот, давлений и конфигурации промежутков, включая и промежутки с резко неоднородными полями.

Илл. - 7. Библ. - 17. Рез. англ.

УДК 535.35  
537.523.2.

ДИНАМИКА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПЕРЕХОДНОЙ СТАДИИ РАЗРЯДА В ЧИСТОМ АЗОТЕ. Х.Корге, М.Лаан, Я.Сузи // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С. 25-33.

В переходной стадии разряда с острия измерена динамика абсолютных интенсивностей ряда колебательных переходов между состоянием  $3^3\Pi_u \rightarrow 3^3\Pi_g$ . По полученным данным вычислен временной ход населенностей уровней 0, 1 и 2 состояния  $3^3\Pi_u$  и динамика колебательных температур в состояниях  $3^3\Pi_u$  и  $3^3\Sigma_g^+$ .

Илл. - 3. Библ. - 10. Рез. англ.

УДК 535.35  
537.53

РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРА ИМПУЛЬСНОГО ВЧ РАЗРЯДА С НАНОСЕКУНДНЫМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ. У.И. Кууск, М.Р. Лаан, Я.А. Сузи // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С. 34-42.

Разработана система счета фотонов, позволяющая исследовать импульсный ВЧ разряд по полупериодам с наносекундным временным разрешением. Приводится блок-схема установки и описание основных узлов. Для иллюстрации работы системы представлены зависимости интенсивности излучения полосы  $0 \rightarrow 0\ 2^+$  системы  $N_2$  в электродном пятне и в разрядном канале импульсного ВЧ разряда в азоте в разные моменты времени.

Илл. - 4. Библ. - II. Рез. англ.

УДК 621.373.8

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСИМЕРНОГО ЛАЗЕРА С ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ИМПУЛЬСА 100 НС. Т.Р. Асу, М.Р. Лаан, А.К. Тийрик // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С. 43-51.

Приведены характеристики электроразрядного эксимерного He-Xe-CI лазера с длительностью импульса 100 нс при тиратронной коммутации энергии. Энергия в импульсе - 100 мДж. На основе анализа энергетических характеристик и спектральных измерений заключается, что ступенчатый характер процессов ионизации и рекомбинации ведет к колебанию концентрации  $HeCl^*$  в противофазе с колебаниями напряжения на электродах. Это вызывает модуляцию интенсивности импульса генерации.

Илл. - 6. Библ. - 7. Рез. англ.

УДК 541.127:518.5

МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОДНОГО КЛАССА ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. Я.И. Салым, А.М. Лутс // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С. 52-59.

Рассмотрен метод нахождения стационарных концентраций ионов в слабоионизированной низкотемпературной плазме, в которой происходят ионно-молекулярные реакции в условиях постоянной ионизации. Целесообразно сначала решить упрощенную линейную систему дифференциальных уравнений, а затем интегрировать полученные решения для получения стационарных концентраций ионов.

Библ. - 5. Рез. англ.

УДК 551.594

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЛЕГКИХ АЭРОИОНОВ В ТРОПОСФЕРЕ. А.М. Лутс, Я.И. Салым. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С. 60-68.

Исследовано влияние изменений концентраций около 30 нейтральных газов на химическую кинетику положительных аэроионов согласно созданной модели, в которой учтено более 1200 ионно-молекулярных реакций. Существенной оказалась концентрация  $\text{NH}_3$ , которая изменяет как состав, так и скорость образования конечных ионов  $\text{NH}_4^+ \cdot (\text{X}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_k$ . При нормальных концентрациях нейтральных газов в стационарном состоянии, главными являются ионы  $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O})_k$ , а ионов  $\text{NH}_4^+ \cdot (\text{X}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_k$  около 25%.

Илл.-1. Табл. - 2. Библ. - 15. Рез. англ.

УДК 551.594

О ПРИРОДЕ ЛЕГКИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ АЭРОИОНОВ ОДНОСЕКУНДНОГО ВОЗРАСТА. Т.М. Парте // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С. 69-77.

Рассмотрены спектры подвижности односекундных легких положительных аэроионов в безлюдном помещении лаборатории. Изучено влияние органических соединений на спектры. Только сильные льюисовские основания, содержащие группы  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $>C=O$ ,  $-NH_2$  с локализованным отрицательным зарядом и хорошо растворяющиеся в воде, изменяют спектр подвижности. Предполагается, что роль органических примесей сводится к гибели доминирующих кластеров  $NH_4^+(H_2O)_n$  и  $H_3O^+(H_2O)_n$  и к исчезновению связанных с ними пиков подвижности.

Илл. - 3. Табл. - 1. Библ. 15. Рез. англ.

УДК 551.594

СУТОЧНЫЙ И ГОДОВОЙ ХОДЫ АТМОСФЕРНО-ИОНИЗАЦИОННЫХ ВЕЛИЧИН В ТАХКУЗЕ. У.Э. Хыррак, Х.Ф. Таммет, Я.Й. Сальм, Х.Р. Икер // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С. 78-83.

Приведены суточный и годовой ходы атмосферно-ионизационных величин: концентрации, средней подвижности и относительной ширины спектра легких ионов в диапазоне подвижности  $0,5-3,2 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и концентрации мелкой фракции средних ионов в диапазоне подвижности  $0,32-0,5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  за период с 10.06.85 по 02.06.86 в деревне Тахкузе.

Илл. - 2. Библ. - 8. Рез. англ.

УДК 541.182.2/3  
621.319.7.001

О ВЛИЕНИИ НЕСФЕРИЧНОСТИ ЧАСТИЦ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
СПЕКТРОМЕТРИИ РАЗМЕРОВ АЭРОЗОЛЕЙ. М.Г. Ноппель //  
Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С.  
84-91.

На базе вытянутых эллипсоидов вращения рассмотрено влияние несферичности частиц на спектр размеров, выдаваемый электрическими спектрометрами с диффузионным и ударным зарядниками. В случае рассмотренных идеализированных зарядников выдаваемый спектрометром спектр размеров аэрозоля из эллипсоидов вращения с отношением осей  $a/b \leq 2$  можно с точностью до 32% по радиусу и с точностью до 44% по концентрации толковать как распределение частиц по размеру, указывающему на их объем.

Табл. - 4. Библ. - 7. Рез. англ.

УДК 551.510

СРАВНЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ АЭРОЗОЛЬНЫХ  
ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ. Х.Ф. Таммет // Уч. зап. Тарт.  
ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С. 92-108.

Изучаются характеристики модельных распределений, которые могут быть использованы при сравнении разных моделей. Количественными характеристиками являются точность аппроксимации тест-спектров и устойчивость модели, описывающая стабильность значений параметров модели в условиях возмущения аппроксимируемого спектра. Количественно устойчивость описывается количеством информации, потерянной при рассмотрении значений параметров по отдельности, или коэффициентом эквивалентного усиления ошибок измерения.

Описываемая методика конкретно используется для сравнения некоторых модельных распределений тропосферных аэрозолей. При этом выявляются преимущества модельного распределения  $K_L$ .

Илл. - 2. Табл. - 5. Библ. - 4. Рез. англ.

ДИНАМИКА СПЕКТРА АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ ПРИЗЕМНО-  
ГО СЛОЯ. А.А. Мирме, Ю.Э. Кикас, Э.И. Тамм // Уч.  
зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С. 109-  
122.

Представлены результаты измерения атмосферного аэрозоля ( $d = 10 \text{ нм} + 10 \text{ мкм}$ ) с помощью быстродействующего электрического аэрозольного спектрометра ТГУ.

Получены суточные ходы распределения численных концентраций частиц по размерам. Отмечается действие УФ-излучения на генерацию высокодисперсных ( $d = 10 + 32 \text{ нм}$ ) аэрозолей.

Статистические изменения спектра во времени характеризуются автокорреляционными и кросскорреляционными функциями. Времена релаксации автокорреляционных функций сравнены с теоретической оценкой времени устойчивости аэрозоля.

Анализ корреляционных функций показывает действие в аэрозоле процессов трех типов. Два из них синхронны во всех фракциях и их следует связывать с турбулентностью и неомогенностью аэрозольного поля. Третий процесс связан с генерацией и трансформацией аэрозоля. Для оценки скорости трансформации получены времена запаздывания процессов в последующих фракциях.

Полученные результаты хорошо согласуются с модальной моделью атмосферного аэрозоля.

Илл. - 4. Табл. - 4. Библ. - 9. Рез. англ.

УДК 621.319

537.523

КОРОННЫЙ РАЗРЯД КАК ГЕНЕРАТОР МОНОДИСПЕРСНОГО  
АЭРОЗОЛЯ НАНОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА. Э.И.Тамм, А.А.  
Мирме, Д.Э.Кикас // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988.  
- Вып. 824. - С. 123-131.

В статье исследованы параметры аэрозолей, генерируемых в коронном разряде. Показано, что количество генерируемого в единице времени вещества является функцией только тока короны и зависит от полярности короны. Рост частиц происходит за счет конденсации вещества на ядрах, количество которых пропорционально первоначальному количеству вещества. Коронный разряд оказывается стабильным хорошо управляемым генератором монодисперсного аэрозоля в диапазоне размеров частиц от нанометра до десятков нанометров.

УДК 66.067.3.322

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УЛАВЛИВАНИЯ АЭРОЗОЛЬНЫХ  
ЧАСТИЦ ОТРАБОТАВШИМИ ВОЛОКНИСТЫМИ ФИЛЬТРАМИ. В.Б.  
Тамме // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824.  
- С. 132-137.

Рассмотрен процесс фильтрации униполярно заряженного аэрозоля отработавшим образцом фильтра из ткани ФПП-15-1,5. Установлено, что в присутствии поляризующего электрического поля эффективность фильтрации повышается в зависимости от напряженности электрического поля.

Илл. - 2. Библ. - 5. Рез. англ.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АНТРОПОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ И  
ОЧИСТИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРЫ ПОДВИЖНОСТЕЙ ЛЕГКИХ АЭРО-  
ИОНОВ Р.Э. Прийман, Л.Д. Виснапуу, Т.М. Парте //

Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С.  
138-145.

Измерены и изучены спектры подвижностей легких аэроионов фонового воздуха и при наличии в нем ряда микропримесей: табачного дыма, выделений людей в помещении, при асфальтировании дороги, а также летучих компонентов хвойной смолы, экстракта скипидара, бытовых препаратов воздухоочистителей, УФ излучения и искусственной ионизации воздуха. Выявлено, что наличие летучих компонентов хвойной смолы увеличивает интенсивность пиков спектра легких аэроионов, а производные углеводородов, содержащиеся в скипидаре, летучих выделениях асфальта и хвойном экстракте, дают в спектре подвижностей легких отрицательных аэроионов характерный второй пик с уменьшением интенсивности первоначального. Бытовые препараты воздухоочистителей и бактерицидное УФ-излучение не оказывают заметного влияния на спектр подвижностей легких аэроионов. Наличие табачного дыма в воздухе обуславливает в спектрах подвижностей значительные сдвиги, которые исчезают медленно.

Илл. - 7. Библ. - 4. Рез. англ.



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ОЧИСТКУ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОЗДУХА. Л.Ю. Виснапуу, Р.Э. Прийман // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824. - С. 146-152.

В инкубаторной камере проведены циклы опытов по оценке эффективности очистки и обеззараживания воздуха электрозаряженными и незаряженными аэрозолями из растворов хвойного экстракта дезсредства "Quartocacid" сочетанно с бактерицидным УФ-облучением и без него. Определены уменьшение запыленности и микробной обсемененности воздуха, концентрации терпеновых углеводородов в обработанном воздухе и дальность распределения электрозаряженных аэрозолей. Выявлено, что аэрозоль из 2%-ного раствора нетоксичного хвойного экстракта, особенно при сочетании с бактерицидным УФ-облучением, не уступает по своей эффективности при профилактической обработке закрытых помещений аэрозолю из токсичных растворов синтетических дезинфектантов.

Эффективно действующая концентрация суммарных терпеновых углеводородов - одних из основных составляющих хвойного экстракта - 200...300 мг/м<sup>3</sup>.

Илл. - 3. Табл. - 1. Библ. - 3. Рез. англ.

УДК 621.317.3:541.183.26

ОБ ИСТОЧНИКАХ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ПОМЕХ ДИНАМИЧЕСКОГО  
ЭЛЕКТРОМЕТРА. Д.А. Хямялянен // Уч. зап. Тарт. ун-  
та. - 1988. - Вып. 824. - С. 153-161.

Проведен анализ спектральной плотности напряжения флуктуационных помех на входе динамического электрометра. В нем и известным источникам помех добавлены такие, которые связаны с адсорбционно-десорбционными явлениями в конденсаторах с гетерогенным диэлектриком (динамический конденсатор, конденсатор свечи). Показано, что при измерениях напряжения и тока источники адсорбционно-десорбционных помех вносят существенный вклад в общий уровень помех.

Илл. - 4. Библи. - 9. Рее. англ.

УДК 539.12.01: 621.317.723

О ПРОБЛЕМЕ РЕГИСТРАЦИИ ДРОБНОГО ЭЛЕМЕНТАРНОГО  
ЗАРЯДА ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ. М.Х. Ансо, О.В.  
Сакс // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1988. - Вып. 824.  
- С. 162-167.

Рассмотрены неразрешенные проблемы поиска кварков электрометрическим методом. Сделан вывод, что электрометрические устройства разной конструкции не имеют друг перед другом принципиальных преимуществ. Определяющими могут оказаться технические факторы, которые выясняются уже при разработке конкретного вида устройства.

Илл. - 2. Библи. - 13. Рез. англ.

Ученые записки Тартуского государственного университета.  
Выпуск 824.  
МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ И ИОНЫ В ВОЗДУХЕ И ГАЗАХ.  
Ионизация, аэрозоли, электрометрия.  
На русском языке.  
Резюме на английском языке.  
Тартуский государственный университет.  
ЗССР, 202400, г.Тарту, ул.Лийкооли, 18.  
Ответственный редактор В. Кикас.  
Корректоры Л. Оноприенко, А. Лааманн, У. Лимберг.  
Подписано к печати 20.09.1988.  
МВ 02857.  
Формат 60х90/16.  
Бумага писчая.  
Машинопись. Ротапринт.  
Учетно-издательских листов 10,43. Печатных листов 11,75.  
Тираж 500.  
Заказ № 756.  
Цена 2 руб. 10 коп.  
Типография ТГУ, ЗССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.